

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
GLOSSAIRE	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Partie I: ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES DU PROCEDE DE SEPARATION LIQUIDE- LIQUIDE	2
INTRODUCTION	3
Chapitre I : ETUDE MICROSCOPIQUE DE SEPARATION.....	4
I.1. GENERALITES	4
I.2. PRINCIPE.....	5
I.3. SOLVANT	5
I.3.1. Choix du solvant	5
I.3.2. Classification des solvants	6
I.4. COEFFICIENT DE DISTRIBUTION.....	7
I.4.1. Définition	7
I.4.2. Effets de la nature du solvant sur D	8
I.5. EXTRACTEURS LIQUIDE-LIQUIDE	9
Chapitre II : ETUDE MACROSCOPIQUE DE SEPARATION	10
II.1. REPRESENTATION D'EQUILIBRE.....	10
II.1.1. Diagramme décrivant totalement l'équilibre	10
II.1.1.1. Diagramme triangulaire	10
II.1.1.2. Diagramme de JANECKE	12
II.1.2. Diagrammes ne décrivant pas totalement l'équilibre.....	13
Chapitre III : APPLICATION DU PROCEDE DE SEPARATION LIQUIDE-LIQUIDE DANS LE DOMAINE DE L'HYDROMETALLURGIE.....	14
III.1. Introduction	14
III.2. Généralités.....	14
III.3. Lixiviation	14
III.3.1. Principe.....	14
III.3.2. Type de lixiviation.....	15
III.4. Exemple d'extraction de minerais de nickel par le procédé de lixiviation acide sous pression ou procédé LASP	16
III.4. 1. Exemple d'extraction des métaux divalents	16

III.4.2. Gisements de minerais de nickel	17
III.4. 2. Porté de l'étude bibliographique sur l'extraction des minerais de nickel, pour le cas de la société SHERRITT(Moramanga)[9]	18
III.5. CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE.....	20
Partie II ANALYSES ET TRAITEMENTS DES EFFLUENTS CONTENANT DES METAUX LOURDS	21
INTRODUCTION	22
Chapitre IV : CARACTERISATION DES EFFLUENTS PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	23
IV. 1. GENERALITES.....	23
IV. 2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	23
IV. 2. 1. Mise en œuvre	23
IV. 2. 1.1. Sources.....	23
IV. 2. 1.2. Cellules de mesures	24
IV. 2.2. Processus physico chimique.....	25
IV. 3. FONDEMENT DES METHODES DE MESURE PAR ABSORPTION ATOMIQUE.....	26
IV. 3. 1. Choix de la source lumineuse.....	26
IV. 3. 2 .Règle de Bohr.....	26
IV. 3. 3. Importance de l'atomisation.....	27
IV. 3. 4. Principe de mesure	29
IV. 3. 4. 1. Loi de Béer Lambert.....	29
IV. 3. 4. 2. Expression de la loi.....	30
IV. 4. RESULTATS DES MESURES.....	31
IV. 4.1. Conditions opératoires et méthodologie.....	31
IV. 4.2. Expression des résultats	31
IV. 4.3. Interprétations et discussions	32
IV.5. CONCLUSION DU CHAPITRE IV	34
Chapitre V : ESSAI DE RECUPERATION DES METAUX LOURDS PAR ELECTROLYSE	35
V.1. GENERALITES	35
V.2. PRINCIPE	35
V.3. ELECTROLYSE À POTENTIEL CONTRÔLÉ	36
V.3.1. Choix de l'électrode de travail et du milieu	36
V.3.2 Choix du potentiel d'électrolyse.	37
V.3.2.1 Réduction d'un cation métallique sous forme d'amalgame.....	38

V.3.2.2 Réduction d'un cation métallique M^{n+} sur une électrode constituée de M...	39
V.3.2.3. Potentiel électrique des cations	41
V.3.2.4 Séparation de plusieurs espèces	41
V.4. Durée de l'électrolyse	42
V.5. ÉLECTROLYSE A INTENSITE IMPOSÉE.....	44
V.6. ESSAI DE RECUPERATION DES METAUX LOURDS DANS L'ÉCHANTILLON PAR L'ELECTROLYSE SIMPLE	45
V.6.1. Conditions opératoires et méthodologie	45
V.6. 2. Résultats.....	46
V.6. 3 Interprétations et discussions.....	47
V.7. CONCLUSION DU CHAPITRE V	48
Chapitre VI : ESSAI DE RECUPERATION DES METAUX LOURDS PAR LA TECHNIQUE DE PRECIPITATION	49
VI.1. GENERALITES.....	49
VI.2. NOTION DE PRECIPITATION	50
VI.2.1. solubilité	50
VI.2.2. Produit de solubilité	51
VI.2.3. Condition de précipitation	52
VI.2.3.1. Généralités	52
VI.2.3.2. Domaine d'existence de précipité.....	53
VI.3. MODELE DE SEPARATION ET DE RECUPERATION DES METAUX PAR LA TECHNIQUE DE PRECIPITATION	53
VI.3.1. Considération théorique	53
VI.3.2. Conditions d'opérations	54
VI.3.2.1. Concentration des métaux dans l'échantillon	54
VI.3.2.2. Données cinétiques pour quelques hydroxydes métalliques de l'échantillon	55
VI.3.2.3. Ordres de précipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon....	56
VI.3.2.4. Méthodologie et résultats.....	57
VI.3.2.5. Interprétations et discussions.....	59
VI.4. CONCLUSION DU CHAPITRE VI	60
Chapitre VII : ETUDES COMPARATIVES DES PROCEDES.....	61
CONCLUSION GENERALE.....	63

LISTE DES ABREVIATIONS

\overline{C}_T : concentration molaire totale d'une espèce dans la phase organique

Q_T : quantités totales de l'espèce en phase organique

Q_T : quantités totales de l'espèce en phase aqueuse

A : aire de l'électrode (électrolyse)

A : masse molaire du métal (spectroscopie d'absorption atomique)

ABS: Absorbance

Al : Aluminium

C : carbone

c : nombre des constituants indépendants

C: concentrations de la solution en élément absorbant

Cd : cadmium

Co : cobalt

C_o : concentration initiale du cation dans la solution

C_T : concentration molaire totale d'une espèce dans la phase aqueuse

Cu : cuivre

D : coefficients de distribution

D: densité optique

EDL: Electrodeless Discharge Lamp

E_{el} : potentiel d'électrolyse

E_{eq} : potentiel d'équilibre

ÉNH : potentiel normal d'hydrogène

E'_o : potentiel normal apparent d'un system redox dans le milieu

F : constante de Faraday

Fe : fer

FIAS : Flow Injection Atomic Spectrometry

H : hydrogène

H_2SO_4 : Acide Sulfurique

I : intensité du courant électrique

I_o : intensité du rayonnement monochromatique

ISL : lixiviation in Situ

K : constante de Boltzmann

K_s : produits de solubilité

l : longueur de la flamme

Mn : manganèse

m_o : constante de vitesse de transfert de masse (homogène à une vitesse).

M_{th} : masse de métal déposé théoriquement

n : valence de l'ion métallique,

N: nombre total d'atomes libres

NaOH : hydroxyde de Sodium (Soude)

Ni : nickel

N_i : nombre d'atomes à l'état fondamental i (spectroscopie d'absorption atomique)

$Ni(OH)_2$: hydroxyde de Nickel

N_j : nombre d'atomes dans le niveau excité j

O : oxygène

Ox : oxydant

p : constante de cellule

pH : potentiel Hydrogène

pOH : potentiel Hydroxyde

R : constantes molaires des gaz parfaits

R : rendement d'extraction

Red : réducteur

s : solubilité

t : temps

T : température absolue

V : variance

V_s : volume de solution,

W_j : énergie d'excitation

x: la fraction de M^{n+} réduit à la fin de l'électrolyse

X_M : fractions massiques

Zn : zinc

φ : nombre de phases

GLOSSAIRE

Ampèrométrie : mesure de l'intensité du courant à potentiels constants

Anode : électrode polarisée à un potentiel positif

Cathode : électrode polarisée à un potentiel négatif

Chélate : composé organométallique cyclique dans lequel le métal est intégré dans un ou plusieurs cycles (à 5 ou 6 atomes de préférence).

Convection : ce phénomène correspond au transport des espèces ; elle peut être naturelle ou forcée par agitation de la solution ;

Couple redox Ox / Red : association d'un oxydant et d'un réducteur de la même espèce, et réciproquement

Dépôt cathodique : déposition des métaux à la cathode par électrolyse

Diffusion : ce phénomène est lié aux gradients de concentration qui entraînent un déplacement des espèces des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés

Diluant: liquide contenant les solutés

Effluents : déchets, impuretés sous formes solide ou semi-solide, résultant des activités industriels, qui sont inutiles, indésirables ou dangereuses.

Electrode : corps conducteur par lequel le courant arrive ou sort dans un électrolyte

Electrolyse : méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques (réaction d'oxydoréduction) grâce à une activation électrique.

Electrolyte : Corps qui, à l'état soluble, est capable de conduire le courant électrique par le mouvement de ses ions dissociés vers des éléments de charge opposée. substances qui subissent l'électrolyse

Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.

Ion : Atome ou molécule qui a perdu sa neutralité électrique par acquisition ou perte d'un ou de plusieurs électrons.

Lixiviat : liquide que produit l'opération de lixiviation

Lixiviation : phénomène qui consiste à extraire des éléments constituants de minéraux en faisant circuler une solution aqueuse (solution lixiviante).

Métaux lourds : Eléments chimiques ayant des numéros atomiques et des masses volumiques élevées

Migration : déplacement des espèces chimiques chargées (ions) dans le champ électrique au sein de la cellule d'électrolyse

Nombre d'oxydation : nombre caractéristique de la forme oxydé, plus ce nombre est élevé, plus la forme est oxydée. Pour les corps simples, le nombre d'oxydation correspond à la charge portée par l'élément chimique

Oxydant : substance susceptible de capter un ou plusieurs électrons (composé dont le nombre d'oxydation peut diminuer)

Oxydation : réaction chimique correspond à l'augmentation du nombre d'oxydation

Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant.

Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.

Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.

Potentiel d'électrode : grandeur exprimée en volts, caractérisant l'état électrique d'une électrode donnée.

Potentiel normal, ou standard, du « couple rédox » ; nombre caractéristique du pouvoir oxydant de la forme oxydée, ou du pouvoir réducteur de la forme réduite

Potentiomètre : mesure du potentiel des électrodes à courant constant

Produit de solubilité : Constante d'équilibres de la réaction de dissolution d'un solide

Pulpe : mélange de boue contenant une grande quantité des métaux et d'autres matériaux après concassage et broyage.

Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.

Réaction d'oxydoréduction : échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple

Réducteur : substance qui donne facilement un ou plusieurs électrons. (Substance dont le nombre d'oxydation peut augmenter).

Réduction : diminution du nombre d'oxydation

Solubilité : quantité maximale d'un solide qu'on peut dissoudre par litre de solution

Soluté : constituant à extraire

Solution: ensemble de soluté + diluant

Solvant: liquide destiné à extraire les solutés

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma simplifié d'une extraction simple.....	5
Figure 2 : Diagramme triangulaire.....	10
Figure 3 : Diagramme d'équilibre liquide – liquide qui montre l'existence d'une zone de démixtion à l'intérieur de la courbe.....	11
Figure 4 : Diagramme de Janecke d'équilibre liquide-liquide	12
Figure 5 : Diagramme de distribution de l'équilibre liquide – liquide.....	13
Figure 6: les gisements du nickel à Moramanga.....	17
Figure 7 : étapes d'extraction des minerais de nickel.....	18
Figure 8 : Principe simplifié de la spectrophotométrie d'absorption atomique.....	23
Figure 9 : Interaction rayonnement- matière	27
Figure 10 : Schéma simplifié du principe de récupération des métaux dans les effluents par une électrolyse simple.....	35
Figure 11 : Courbe intensité potentiel sur microélectrode au cours de l'électrolyse de M^{n+} en M	37
Figure 12 : Variation de la fraction de M^{n+} réduite à la fin de l'électrolyse en fonction du potentiel d'électrolyse (Electrolyse sur électrode de mercure).....	39
Figure 13 : Variation de la fraction de M^{n+} réduit à la fin de l'électrolyse en fonction du potentiel d'électrolyse (Electrolyse sur métal M)	40
Figure 14 : Courbe intensité-potentiel en réduction dans le cas d'un mélange M_1^{n1+} , M_2^{n2+}	41
Figure 15 : Choix du potentiel d'électrolyse permettant de séparer M_1 et M_2 à 1% près sur électrode de mercure.....	42
Figure 16 : Décroissance de la hauteur de la vague de réduction et de la concentration de l'espèce réduite au cours du temps.....	43
Figure 17 : Courbe intensité-potentiel sur microélectrode de platine.....	45
Figure 18 : Courbe de variation de l'intensité en fonction de la quantité du dépôt	46
Figure 19 : Schéma simplifié du principe de récupération des métaux par la technique de précipitation	49
Figure 20 : Diagramme d'existence de précipité.....	53
Figure 21 : Domaine d'existence de précipité de $M(OH)_2$ en fonction de pOH	54
Figure 22 : Domaine d'existence de précipité de $M(OH)_2$ en fonction de pH	54
Figure 23 : Courbe d'intervalles de pH pour la precipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon.....	56
Figure 24 : Courbe de disparition des ions Ni^{2+} en fonction du pH	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principaux solvants employés pour l'extraction des métaux.....	7
Tableau 2 : pourcentage du nickel, du fer, du chrome et du titane dans les gisements.....	18
Tableau 3 : Températures limites de quelques mélanges combustibles.....	28
Tableau 4 : Résultats de l'analyse de quelques paramètres physiques de l'échantillon 1..	31
Tableau 5 : Résultats de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique de l'échantillon 1	32
Tableau 6 : Résultats de l'analyse de quelques paramètres physiques de l'échantillon 2.	32
Tableau 7 : Résultats de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique de l'échantillon 2	32
Tableau 8 : Extraits des normes de la qualité des rejets d'effluents liquides.....	33
Tableau 9 : Extraits des normes de la qualité des rejets d'effluents liquides.....	33
Tableau 10 : Potentiel standard de quelques couples redox à 25°C	41
Tableau 11 : Quantité de métal déposé à la cathode après l'électrolyse.....	46
Tableau 12 : Séparation par électrolyse interne.....	47
Tableau 13 : Sels solubles et peu solubles.....	51
Tableau 14 : Produits de solubilité des principaux composés associés aux métaux de transition dans l'eau à 25°C.....	52
Tableau 15 : Concentration des ions métalliques en mol . L ⁻¹ dans l'échantillon 1.....	55
Tableau 16 : Produits de solubilités de quelques hydroxydes métalliques.....	55
Tableau 17 : Valeur minimale de pH où existe la précipitation d'un hydroxyde métallique.....	56
Tableau 18 : Masse des précipités obtenus par la première méthode.....	57
Tableau 19 : Volume minimal de NaOH (mL) nécessaire à la précipitation d'un hydroxyde métallique dans 30mL d'échantillon.....	58
Tableau 20 : Masse du précipité d'hydroxyde de nickel par le deuxième procédé.....	58
Tableau 21 : Tableau comparatif entre le procédé d'extraction liquide-liquide, le procédé électrolytique et la technique de précipitation.....	61

INTRODUCTION GENERALE

L'exploitation minière a toujours été considérée comme potentiellement intéressante à Madagascar, en se référant à celle du chrome et de l'ilménite, et même à celle de l'uranium, du fer, du cobalt et du nickel. A signaler pour le fer qu'il est le plus important de tous les métaux, utilisé sous forme d'acier, il participe à tous les types de construction. Madagascar renferme environ 0.1% des réserves mondiales de minerai de fer avec 400 à 500 millions de tonnes. Mais, leur teneur faible en fer (à 30%) ne permet pas une exploitation facile [1]. Le nickel est quant à lui une matière première utilisée comme élément d'alliage, en raison de sa résistance à la corrosion. Les secteurs d'utilisation sont la métallurgie ferreuse, la métallurgie non ferreuse, le nickelage, les émaux, les catalyseurs,... Dans le cas d'une reprise importante de la demande en nickel, Madagascar pourrait devenir un producteur notable de minerai ou de métal, à condition que le prix du nickel s'établisse à un niveau suffisamment élevé. Pour rendre exploitables ses gisements et permettre à son coût de production de rester compétitif. Parmi les gisements recensés, seul celui d'Ambatovy (Moramanga) est reconnu pour une exploitation et une transformation industrielle du minerai en métal inoxydable. Une société étrangère (SHERRITT) s'est engagée pour ce projet d'exploitation qui durera 50 ans : cette société a terminé l'étude de faisabilité ainsi que les nécessaires études environnementales [1].

Ce travail de mémoire s'inscrit dans le cadre de la détermination d'un moyen simple et accessible pour l'extraction du minerai de nickel non seulement sur le plan industriel mais surtout dans le double intérêt économique et environnemental dans la valorisation des effluents.

Il faut indiquer sous ce rapport que diverses technologies peuvent être utilisées pour l'extraction et l'enlèvement des métaux dans des solutions aqueuses polymétalliques, mais les principes de fonctionnement et le choix de leurs utilisations dépendent de leurs avantages ainsi que de leurs limites d'utilisations. Parmi les procédés d'enlèvement des métaux lourds ceux de : l'électrodéposition, précipitation, séparation membranaire, séparation liquide-liquide sont très sophistiqués, et souvent utilisés dans le domaine de l'hydrométallurgie.

Les objectifs de cette recherche s'orientent sur l'étude d'extraction des métaux par le procédé de séparation liquide-liquide et aussi sur l'analyse et la valorisation des effluents d'une exploitation minière. Dans ce travail nous allons étudier l'analyse des effluents par la spectroscopie d'absorption atomique, et la valorisation des effluents se fait d'une part par voie électrolytique et d'autre part par la technique de précipitation.

Ce mémoire comporte deux parties :

- La première est consacrée à l'étude bibliographique du procédé de séparation liquide-liquide ;
- La deuxième est basée sur l'analyse et le traitement des effluents contenant des métaux lourds.

Partie I

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES DU PROCEDE DE SEPARATION LIQUIDE- LIQUIDE

INTRODUCTION

Le procédé de séparation liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les séparations qu'elle permet de réaliser sont en réalité le résultat de la conjonction d'un grand nombre de phénomènes physico-chimiques. Cette technique est aujourd'hui employée pour enlever des métaux lourds et solubles des solutions polymétalliques contenant notamment de : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, molybdène, nickel, uranium, vanadium, zinc, etc. Largement utilisée dans le domaine de l'hydrométallurgie, celle-ci s'applique aux étapes finales de purification. A cet effet, la séparation se réalise en contact avec une phase organique non miscible pour former des sels ou des composés complexes, ainsi ils donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et la phase organique.

Chapitre I : ETUDE MICROSCOPIQUE DE SEPARATION

I.1. GENERALITES

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou de plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles.

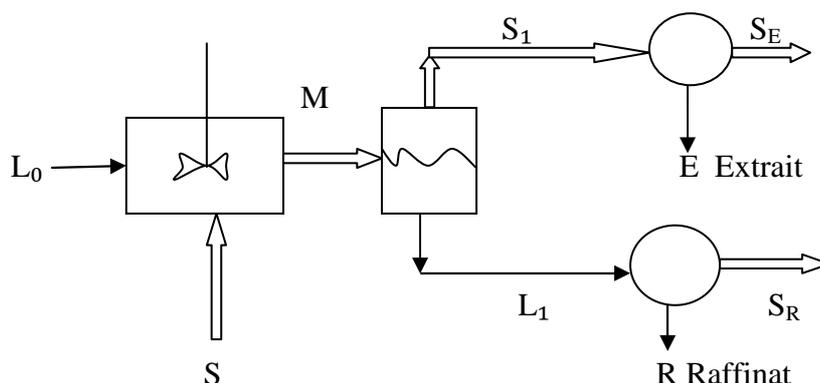
D'une manière générale, on met en contact intime la solution d'alimentation qui contient les constituants à séparer ou solutés avec un autre solvant appelé solvant d'extraction, de telle manière que ce dernier extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant contenant le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, La solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat.

En effet, le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction deviennent rapides au fur et à mesure de l'accroissement des différences de concentration en soluté des deux phases en contact. Il en est de même avec la surface d'échange entre les deux phases. Cependant, l'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

En vertu de cette observation, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide exige trois opérations successives [2] :

- Une mise en contact intime des deux liquides pendant un temps suffisant pour obtenir l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé coefficients de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
Bref, c'est l'extraction du soluté à l'aide d'un solvant contenant l'agent actif de la séparation.
- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) après leur contact suivi d'un lavage par reflux au cours duquel les impuretés sont ré extraites du solvant
- La récupération des composés de l'extrait solvant et soluté (le solvant épuisé en soluté est alors recyclé), elle peut être faite par une nouvelle extraction liquide-liquide ou par cristallisation, précipitation ou complexation chimique ou par évaporation (cristallisation)....

La figure suivante illustre le principe d'une extraction simple dans un mélangeur décanteur [2] ;



L_0 : alimentation, S : solvant, M : mélange, S_1 : extrait initial, L_1 : raffinat initial, E : extrait final, S_E : sous extrait, R : raffinat final, S_R : sous raffinat.

Figure 1 : Schéma simplifié d'une extraction simple

I.2. PRINCIPE

Plus généralement, toute espèce présente dans une phase liquide pourra en être extraite par une autre non miscible à la première en participant, à partir de ligands appartenant ou ajoutés au système, à la formation d'une autre espèce plus complexe douée d'affinité avec le solvant qui sert à l'extraction. Cette espèce complexe, chargée de véhiculer d'autres plus simples à travers l'interface séparant les deux phases liquide s'appelle entité extractible. Cependant, il faut remarquer que la plupart des solvants organiques utilisés en extraction liquide-liquide ont une permittivité faible. Dans ces solvants, la dissociation ionique est peu prononcée et les espèces les plus stables sont les molécules et les agrégats d'ions.

I.3. SOLVANT

I.3.1. Choix du solvant

Les espèces montrant plus d'affinité avec les solvants organiques sont celles non facilement solvatées par l'eau, c'est à dire celles qui ont [2] :

- Une charge nulle ou faible,
- Une assez grande taille,
- Une nature peu polaire,
- Peu ou pas d'atomes électronégatifs.

Compte tenu de toutes ces conditions, les espèces ioniques les plus solvatées sont les cations simples M^{n+} qui pouvant avoir des charges élevées (jusqu'à + 4) localisées sur un seul atome.

Pour rendre réelle la séparation, il est primordial de créer les entités extractibles à partir d'une espèce initialement présente dans une solution aqueuse. Dans ce cas il est nécessaire de neutraliser sa charge, si l'espèce est ionique et de

la rendre hydrophobe, en particulier, en éliminant les molécules d'eau qui l'accompagnent

En vertu de ces exigences, il faut remarquer que le choix du solvant doit être primordial et très complexe afin de satisfaire différentes conditions : celles de posséder une forte capacité d'extraction, une grande sélectivité, des caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération à la fois facile du soluté et du solvant, une solubilité négligeable dans le raffinat (le solvant doit être non miscible dans la solution de lixiviation tout en permettant un mélange efficace) et d'être stable chimiquement. L'ensemble de ces moyens caractérise le système d'extraction.

1.3.2. Classification des solvants

Le solvant joue un rôle primordial dans le principe de séparation liquide-liquide, il faut indiquer sous ce rapport que de nombreuses classifications des systèmes d'extraction peuvent être proposées, à savoir l'extraction simple de molécules, l'extraction après création d'agrégats d'ions et l'extraction après création de complexes moléculaires[2], mais ce qui peut nous mettre en lumière, pour cette étude, concerne le système d'extraction après création de complexes moléculaires.

Ainsi, l'utilisation fréquente de ce système d'extraction est celle de séparation des éléments métalliques en solution aqueuse (eau naturelle, liqueur d'attaque, fluide biologique...), l'extraction après création de complexes moléculaires, d'une part, met en œuvre l'extraction de complexes simples d'anions organiques. Certains acides organiques, principalement les acides carboxyliques et sulfoniques, y donnent avec les cations métalliques des complexes extraits par les solvants organiques. Plus de 60 éléments peuvent être extraits d'une solution aqueuse chlorhydrique par l'acide dodécanesulfonique. Cependant, les acides carboxyliques permettent des séparations comme celles de Co(II) et Ni(II) en milieu sulfate et celle de Zn(II) et Cd(II). Par ailleurs, ce système met aussi en évidence l'extraction des chélates ; à ce propos, rappelons que d'autres composés organiques surtout solubles dans les solvants organiques possèdent un atome d'hydrogène mobile remplaçable par un métal d'une part et d'autre part, un groupement donneur d'électrons. Par conséquent, ces composés libèrent des anions pouvant s'unir aux cations métalliques par plus d'une liaison, donnant ainsi des complexes cycliques très stables appelés chélates[2].

Dans ces complexes, l'élément métallique est lié à chaque anion organique chélate par deux liaisons. Il perd donc une grande partie de ses molécules d'eau d'hydratation. Lorsque le nombre de coordination du cation M^{n+} est inférieur ou égal au double de sa charge n , le chélate MR_n formé n'est plus hydraté et est très bien extrait par tous les solvants. Tel est le cas de nombreux cations métalliques : Be(II), Al(III), La(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Pd(II), Ge(IV), Ni(II), Ti(III), etc [2].

Le tableau suivant regroupe les différents types de solvants les plus employés pour l'extraction des métaux [3] ;

Tableau 1 : Principaux solvants employés pour l'extraction des métaux

Nom chimique	Marque commerciale	Solution de lixiviation	Métaux concernés
Acide di(éthylhexyl) phosphorique	HDEHP	H ₂ SO ₄	U, Zn, Mo, V, Co, Ni
Acide di(éthylhexyl) phosphorique	HDEHP	HCl	Terres rares
Acide carboxylique	VERSATIC 911 ou 10	H ₂ SO ₄	Co, Ni
Hydroxyoxime + oxime de nonyl-5-hydroxyl-2 benzophénone	LIX 64 N (LIX 63 + LIX 65 N)	H ₂ SO ₄ – NH ₄ OH	Cu
Hydroxyquinoléine	KELEX 100	NaAlO ₂	Ga
RN avec R radical carboné	Alamine 336 – Adogen 364 – Hostarex	H ₂ SO ₄	U, V, Mo, W, Pt
Amberlite RNH	LA 1 ou LA 2	HCl	Ni, Co, U
Triocetylamine	TOA	H ₂ SO ₄	Mo, Re, W
Tri(isooctyl)amine	Adogen 381	HCl	Co
Tri(n-butyl) phosphate	TBP	HNO ₃	U, terres rares
Oxyde de tri (n-octyl) phosphine + HDEHP	TOPO + HDEHP	H ₂ SO ₄	U

Source : Journal of membrane science [3]

I.4. COEFFICIENT DE DISTRIBUTION

I.4.1. Définition

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce par un système d'extraction dans des conditions données, d'habitude on considère le coefficient de distribution D qui est le rapport de la concentration molaire totale \bar{C}_T d'une espèce dans la phase organique à la concentration molaire totale C_T de la même espèce dans la phase aqueuse.

$$D = \frac{\bar{C}_T}{C_T}$$

Mais en pratique, la notion la plus utile est celle du rendement d'extraction R (exprimé en pourcentage) défini comme la fraction de la quantité totale d'espèces mise en jeu dans le système retrouvé en phase organique à l'équilibre :

$$R = \frac{100 \cdot \overline{Q}_T}{Q_T + \overline{Q}_T}$$

Q_T et \overline{Q}_T sont les quantités totales de l'espèce en phase aqueuse et organique.

Il existe une relation simple entre R et D en faisant intervenir les volumes V et \overline{V} des phases aqueuses et organiques [2],

En effet :

$$Q_T = V \cdot C_T, \text{ et } \overline{Q}_T = \overline{V} \cdot \overline{C}_T$$

D'où

$$R = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{\overline{V}}{V}}$$

Dans le cas où les volumes des deux phases en équilibre seraient égaux ($V/\overline{V} = 1$). Les données thermodynamiques nécessitent la détermination des courbes de distribution qui requiert de nombreuses et fastidieuses mesures. Enfin, il faut aussi tenir compte des données cinétiques intervenant dans la vitesse où s'effectue le transfert du soluté d'une phase à l'autre[2].

1.4.2. Effets de la nature du solvant sur D

Il est bien évident que la distribution de molécules simples est régulière à chaque fois que les molécules neutres ne sont pas solvatées ni par l'un ni par l'autre des solvants, ni non plus associées entre elles d'une manière différente dans l'un et l'autre solvant. Très fréquemment, l'un des solvants est l'eau. Seule l'entropie intervient dans ce cas. Cependant, un grand nombre de *molécules organiques* présentent une solubilité au moins dix fois plus fortes dans les solvants organiques que dans l'eau. D est donc, dans ces cas, supérieur à dix.

Bien que plus rares, un certain nombre de *composés minéraux* présentant des liaisons covalentes ou semi-polaires, peuvent eux aussi être extraits à partir de solution aqueuse. Il en est ainsi des halogènes (Br_2 , Cl_2) ou des halogénures non ioniques, (HgCl_2) mais également de certains oxydes (OsO_4).

Pour une molécule organique, la *structure* joue un rôle sur son coefficient de distribution:

- Influence de la longueur de la chaîne carbonée. Dans chaque série homologue, l'accroissement de la chaîne augmente le D d'environ 4 unités pour chaque groupement méthylénique (CH_2), incorporé dans la molécule. Un composé ramifié présente un D inférieur à celui de son isomère linéaire. Il en va de même pour un composé non saturé par rapport au composé saturé correspondant [2].

➤ La présence d'hétéroatomes (O, N) diminue parfois considérablement le D. Par exemple, le remplacement d'un groupement méthylénique par un hydroxyde ou un oxygène (éther oxyde) ou un carbonyle, abaisse la valeur de D d'au moins 50 unités et plus. La présence d'une amine diminue D d'au moins 20 unités [2].

I.5. EXTRACTEURS LIQUIDE-LIQUIDE

On distingue trois classes d'appareils d'extraction : les mélangeurs -décanteurs, les extracteurs- colonnes et les extracteurs centrifuges ; ils diffèrent par leur forme et le mode de circulation des liquides à l'intérieur [4].

- Concernant les mélangeurs-décanteurs, ils sont constitués d'une chambre de mélange suivie d'une chambre de décantation ;
- Pour les extracteurs-colonnes, la circulation est due à la différence de densité entre la phase lourde (introduite en haut de colonne) et la phase basse (introduite en bas de colonne) ;
- Enfin, pour les extracteurs centrifugeurs , ils peuvent être de deux types, certains à étage où le mélangeur et le décanteur sont regroupés, et d'autres à différentiels continus où les phases circulent à contre courant dans des garnissages variés.

Il faut également considérer avec intérêt le choix d'un extracteur liquide-liquide, car l'utilisation d'un certain réacteur exige plusieurs conditions. A cet effet, ce choix doit prendre en compte :

- Des contraintes liées aux propriétés physiques du système, comme la masse volumique, la viscosité, tensions inter-faciales,...
- Des contraintes liées à la thermodynamique du transfert : débit et concentration des phases.
- Des contraintes liées à la cinétique du transfert comme le temps de séjours des phases, aires inter-faciales de contact
- Des contraintes industrielles, telles la conception (fiabilité d'extrapolation), la construction (faisabilité des appareils), l'économie (coût des immobilisations, d'exploitation et d'entretien) [4].

Chapitre II : ETUDE MACROSCOPIQUE DE SEPARATION

II.1. REPRESENTATION D'EQUILIBRE

L'analyse des représentations d'équilibre est basée sur l'étude des diagrammes d'équilibre. A cet effet, l'étude que nous allons aborder est limitée au cas des systèmes ternaires, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions. Il convient donc de considérer une solution binaire (A-B) à séparer par extraction liquide – liquide. En tout cas, cette opération nécessite l'introduction d'un autre corps C appelé solvant qui extrait préférentiellement l'un des deux constituants de la solution considérée. En général, un système ternaire peut être représenté par un diagramme tridimensionnel, deux cas peuvent être considérés. On distingue des diagrammes qui décrivent totalement l'équilibre et, ailleurs, des diagrammes ne le décrivant pas totalement [5].

II.1.1. Diagramme décrivant totalement l'équilibre

Dans le diagramme tridimensionnel considéré, les sections du prisme à température constante sont soit des diagrammes triangulaires, soit des diagrammes de Janecke.

II.1.1.1. Diagramme triangulaire

Dans la plupart des cas, la représentation d'un mélange ternaire peut être décrite par un triangle équilatéral dont chaque sommet A, B, C représente l'un des trois corps purs considérés et chaque côté représente le mélange binaire des deux corps aux sommets correspondants, cependant on peut représenter la fraction molaire ou la fraction massique de l'un des deux corps sur chaque côté ; on peut admettre schématiquement cette observation en raisonnant sur les fractions massiques.

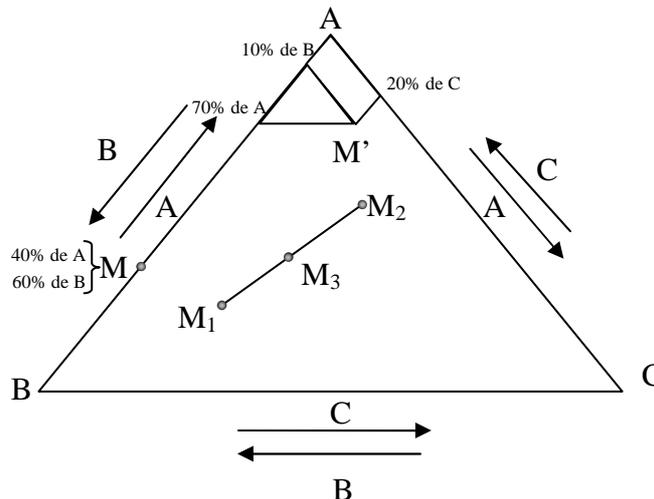


Figure 2 : Diagramme triangulaire

Sur le côté AB, on lira la teneur en B dans le sens A (0%) vers B (100%) la teneur en A se lira dans le sens opposé. Le point M est représentatif du mélange de A (40%) et B (60%). Dans le cas d'un mélange ternaire, tel celui représenté par le point M', on lit ses teneurs en A, B, C en projetant respectivement parallèlement aux côtés BC, AC et AB. Ainsi, M est un mélange de A (70%), B (10%) et C (20%).

Ces observations nous conduisent même à insister de nouveau sur l'analyse de l'évolution des compositions dans les deux phases liquides. A ce propos, considérons deux points M_1 et M_2 du diagramme triangulaire, ils représentent ainsi deux mélanges M_1 et M_2 de composition donnée et en supposant que X_{Mi} , Y_{Mi} , Z_{Mi} les fractions massiques en A, B, C du mélange M_i

Par conséquent la position de M_3 représentant le mélange de M_1 et M_2 est donnée par :

$$\text{Masse totale : } M_3 = M_1 + M_2.$$

$$\text{Masse de A : } M_3 X_{M3} = M_1 X_{M1} + M_2 X_{M2}$$

$$\text{Masse de B : } M_3 Y_{M3} = M_1 Y_{M1} + M_2 Y_{M2}$$

$$\text{Masse de C : } M_3 Z_{M3} = M_1 Z_{M1} + M_2 Z_{M2}$$

Ces relations nous montrent que M_3 est le Barycentre des points M_1 et M_2 affectées des coefficients égaux. Le point M_3 est donc situé sur la droite M_1M_2 et sa position est donnée par la relation [2] :

$$\frac{\overline{M_3M_1}}{\overline{M_3M_2}} = \frac{M_2}{M_1}$$

On note que cette équation n'est valable que si les systèmes présentent deux phases liquide – liquide dans certaines zones de composition. Donc, il existe sur le diagramme triangulaire un domaine de démixtion ou zone de non miscibilité, limitée par une courbe appelée courbe binodale [5].

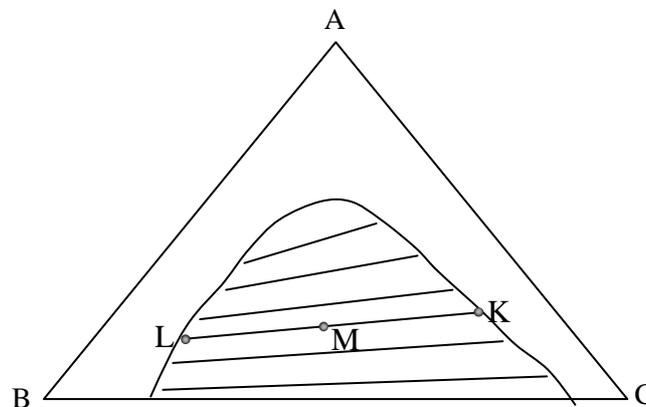


Figure 3 : Diagramme d'équilibre liquide – liquide qui montre l'existence d'une zone de démixtion à l'intérieur de la courbe

Il en résulte que tout mélange M à l'intérieur de ce domaine se sépare en deux phases liquides représentées par les points L et K situés sur la courbe bi-nodale et de composition différente de celle de M , la phase K est ici riche en A que la phase L . Bien entendu, la variance s'écrit, dans ce cas, $v = c - \varphi$ à température et pression constantes, et le nombre des constituants indépendants c est égal à 3. Ainsi, pour le nombre de phases φ à 2, la variance est alors égale 1[5].

Pour une phase saturée donnée, L par exemple, il existe une seule phase liquide K en équilibre avec elle. Dans ce cas, la droite LK est appelée la droite de conjugaison, c'est une donnée expérimentale. Les deux parties de la courbe bi-nodale représentent l'évolution des

compositions des deux liquides saturés en équilibre. Il paraît évident que divers types de domaines de démixtion peuvent exister selon les propriétés physico – chimiques des trois mélanges binaires. Dans le cas de la figure précédente, le domaine situé entre le sommet A et la courbe bi-nodale est celui des solutions homogènes, car seuls les corps purs B et C sont non totalement miscibles [5].

II.1.1.2. Diagramme de JANECKE

Considérons A, B, C les masses des corps A, B, C dans un mélange quelconque M. On peut tracer le diagramme de Janecke en portant en abscisse le rapport $x = \frac{A}{A+B}$ et en ordonnée le rapport $y = \frac{C}{A+B}$ en admettant que C est le solvant [5].

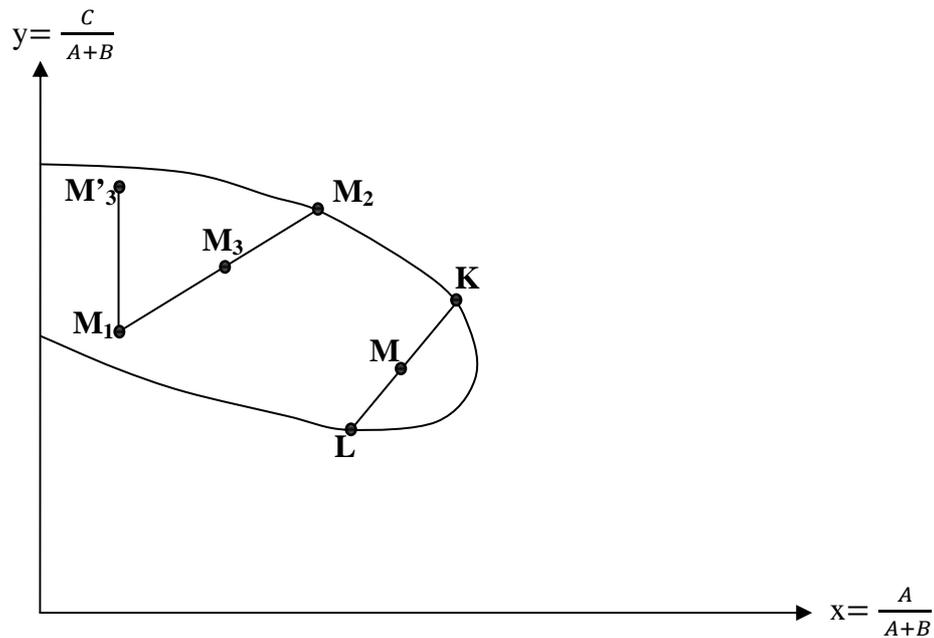


Figure 4 : Diagramme de Janecke d'équilibre liquide-liquide

La relation barycentrique pour ce diagramme peut être établie,

$$\text{Masse de (A+B)} ; [M_3] = [M_1] + [M_2]$$

$$\text{Masse de (A)} ; [M_3] X_{M3} = [M_1] X_{M1} + [M_2] X_{M2}$$

$$\text{Masse de (C)} ; [M_3] Y_{M3} = [M_1] Y_{M1} + [M_2] Y_{M2}$$

Désignons par $[M_i] = (A + B) M_i$, la masse réduite.

$$\text{Il vient alors : } \frac{\overline{M_3 M_1}}{M_3 M_2} = \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad [5]$$

Si M_2 est du solvant pur C, $[M_2]$ est nul, et désignons par M'_3 le mélange ainsi défini ;

$$\text{Donc : } [M'_3] = [M_1] , X_{M'3} = X_{M1} , Y_{M'3} = Y_{M1} + \frac{C_{M2}}{[M_1]} \quad [5]$$

Le point M'_3 est à la verticale de M_1 , car le point représentatif de C pur est à l'infini dans la direction de l'axe de y. On retrouve sur ce diagramme le domaine de démixtion limité par la courbe bi-nodale, la droite de conjugaison [5].

II.1.2. Diagrammes ne décrivant pas totalement l'équilibre

A ce propos, il vient de distinguer le diagramme de distribution du diagramme de sélectivité. Dans le premier cas, il permet de suivre l'évolution des teneurs en un constituant particulier dans les deux phases liquides en équilibre. On porte en abscisse la teneur en A par exemple dans les phases riches en B, soit $\left(\frac{A}{A+B+C}\right)_L$ et en ordonnée dans les phases riches en C, soit $\left(\frac{A}{A+B+C}\right)_K$ [5]. Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit de la position des droites de conjugaison sur le diagramme triangulaire. En parlant du diagramme de sélectivité, il faut remarquer que ce dernier permet de visualiser la sélectivité du solvant C pour les deux corps A et B, cependant on porte en abscisse le rapport $\left(\frac{A}{A+B}\right)$ dans les phases L et en ordonnée le même rapport dans les phases K. La figure suivante indique le diagramme de distribution [5]

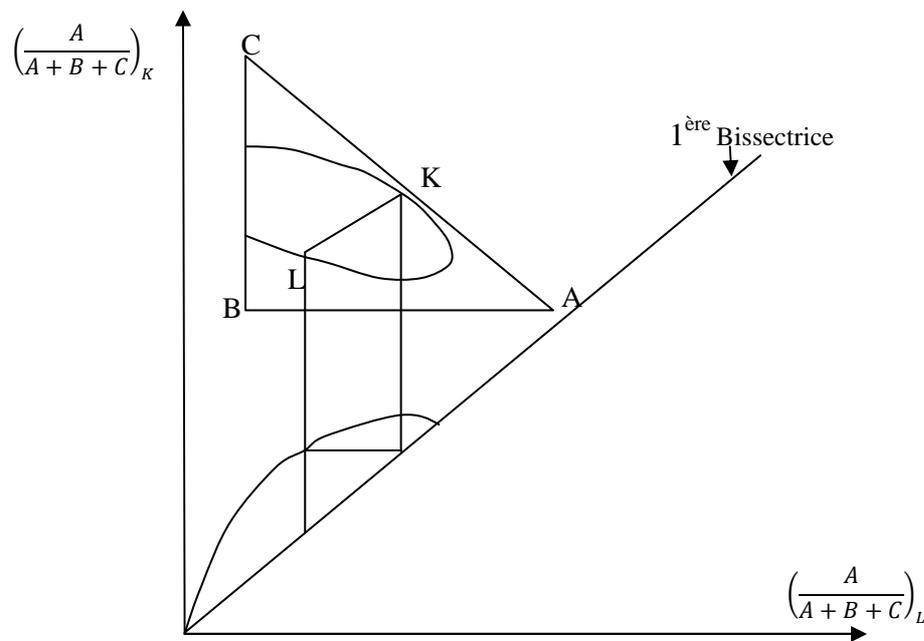


Figure 5 : Diagramme de distribution de l'équilibre liquide – liquide

Si la courbe obtenue se situe en dessus de la première bissectrice, le solvant extrait A sélectivement. Ce diagramme se déduit de celui de Janecke de la même façon que celui de distribution se déduit du diagramme triangulaire.

Chapitre III : APPLICATION DU PROCÉDE DE SEPARATION LIQUIDE- LIQUIDE DANS LE DOMAINE DE L'HYDROMÉTALLURGIE

III.1. Introduction

L'hydrométallurgie est l'ensemble des procédés d'extraction ou de purification des métaux, réalisés en phase aqueuse. L'hydrométallurgie consiste à combiner dans un ensemble performant et économique trois opérations élémentaires : la mise en solution, la purification, et l'extraction ; cependant, elles peuvent elles mêmes être réalisées de diverses manières. En tout cas, la mise en solution du métal peut être effectuée sous l'action d'un acide, d'un oxydant, d'un complexant, d'un gaz sous pression, c'est en ce sens qu'on parle souvent de la lixiviation. De même, en ce qui concerne la purification des métaux, elle peut être procédée soit par précipitation du métal et/ou purification par cémentation, soit par le processus de l'électrodéposition soit par le procédé d'extraction par solvant ou séparation liquide-liquide,...La majeure partie des réactions chimiques mises en œuvre en hydrométallurgie se rapporte à des réactions d'oxydoréduction.

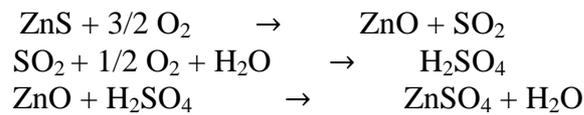
III.2. Généralités

L'hydrométallurgie est un procédé métallurgique par lequel des métaux sont extraits d'un minerai, au moyen de réactifs chimiques, dans un milieu à haute température et sous pression, puis séparés pour produire un concentré ou un produit intermédiaire. Parallèlement à cela, elle récupère un plus haut pourcentage du métal contenu dans le minerai et utilise moins d'énergie que le traitement pyrométallurgique. Les principales étapes du procédé constituent essentiellement le processus de lixiviation, ainsi que la technique de séparation des métaux[6]. Cependant, la purification de la solution n'est pas forcément nécessaire, si le minerai ou le déchet traité contient peu ou non d'impuretés solubles. Bien souvent, un raffinage du métal produit est nécessaire afin de conditionner le métal sous une forme commercialisable [6].

III.3. Lixiviation

III.3.1. Principe

La lixiviation consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés, en faisant circuler une solution lixiviante. Le but est de déterminer le type de lixiviat optimal en termes de consommation et de coût de réactif [7] , il faut indiquer, sous ce rapport, qu'en fonction du métal à extraire et du solide à traiter , différentes solutions de lixiviation peuvent être employées comme : l'eau , les acides , la soude , des complexes , des solutions oxydantes , ... , à cet effet, le rôle de l'acide est de dissoudre certains métaux ainsi extraits du minerai solide et transférés dans la solution liquide. Dans le cas des acides sulfuriques, il sert à solubiliser les oxydes de zinc obtenus par grillage de blende et est, dans ce cas, généré lors du grillage selon les réactions [8] :



Les lixiviations chlorhydriques visaient à l'origine la récupération de seulement trois des métaux ; Ni, Cu et Co à l'exclusion du Mn. En outre, dans le cas de lixiviation ammoniacale, le nickel, le cuivre et le cobalt sont dissous puis par précipitation, on obtient des concentrés de carbonates mixtes de Ni, Cu et Co repris à l'usine de raffinage par extraction sélective des trois éléments [8].

III.3.2. Type de lixiviation

La technique de lixiviation est communément utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux de valeur, à partir de matériaux géologiques. Les trois techniques de lixiviation appliquées dans l'industrie minière sont :

- la lixiviation en tas,
- la lixiviation en cuve,
- la lixiviation in situ [6].

La lixiviation in situ (ou ISL pour In Situ Leaching, parfois dénommée récupération in Situ ou ISR pour In Situ Recovery) est un procédé visant à dissoudre des métaux directement dans le gisement. A l'aide d'une série de puits injecteurs et producteurs, une circulation de solution lixiviante est établie, permettant l'attaque du minerai [7]. La solution est ensuite récupérée pour la phase de traitement. On arrive même à confirmer le principal avantage de cette technique, celui de récupérer des métaux ou des minéraux de valeur, sans avoir recours aux techniques minières traditionnelles impliquant forage, explosion, découverte ou couteuses infrastructures souterraines. Par conséquent, il n'y a qu'une faible empreinte en surface et aucune verse stérile.

Pour appliquer la lixiviation in Situ, le gisement doit être suffisamment perméable pour permettre une bonne circulation de la solution lixiviante. Typiquement, les minerais contenus dans des formations sédimentaires perméables tels les grès ou les roches très fracturées, sont potentiellement exploitables par ISL [7]. De plus, les minerais doivent être confinés entre des couches relativement imperméables, appelées aquitards, afin de canaliser la solution lixiviante dans la zone minéralisée et d'éviter les fuites. Ces dernières entraînent une contamination de l'environnement et réduisent l'efficacité de la méthode, puisqu'une partie de la solution d'attaque est perdue.

Concernant la lixiviation en tas, le principe est le même que celui de la lixiviation in situ, mais, cette fois, le minerai est extrait, concassé et mis en tas sur un sol étanche muni d'un système de collecte des eaux d'infiltration. Cette opération peut être réalisée sur une aire naturelle si le milieu s'y prête ou sur une aire recouverte d'un revêtement étanche. La durée de la lixiviation est très longue (plusieurs mois) et variable selon la nature du minerai ; les rendements d'extraction varient entre 50 et 90 %.

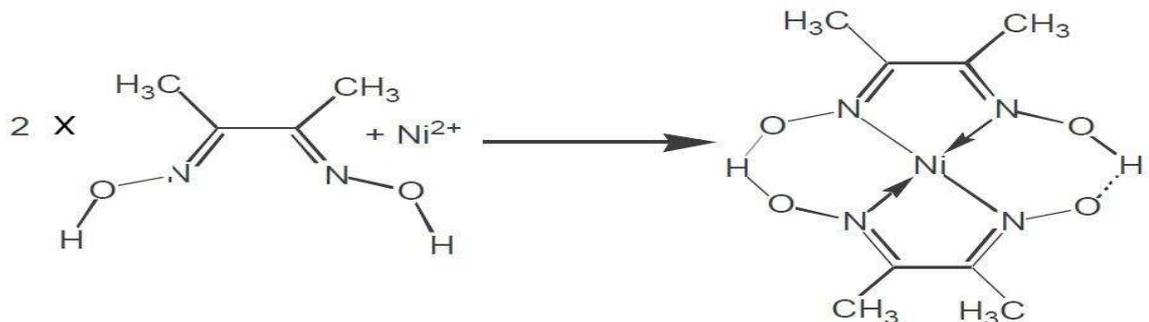
En résumé, les conditions suivantes doivent être respectées :

- ❖ Concernant la minéralogie : des cinétiques favorables à la dissolution des minéraux de valeur; de faibles tampons pH et EH, en particulier, une faible teneur en carbonates, réputés pour être de gros consommateurs d'acide [7],
- ❖ Concernant l'environnement hydrodynamique : un milieu confiné, pour éviter les fuites et faire circuler le fluide lixiviant à travers la minéralisation, un gisement perméable, avec une accessibilité optimale des grains [7].

III.4. Exemple d'extraction de minerais de nickel par le procédé de lixiviation acide sous pression ou procédé LASP

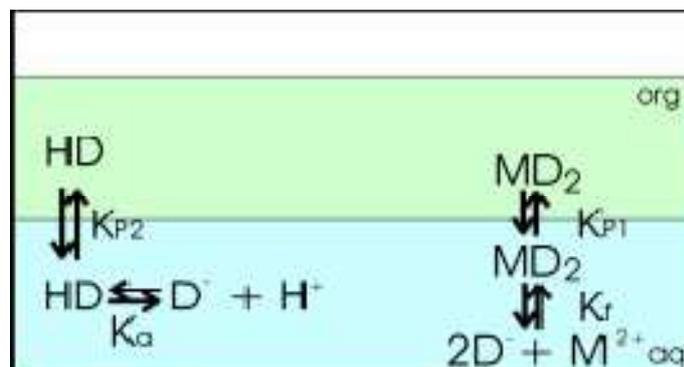
III.4.1. Exemple d'extraction des métaux divalents

Les métaux sont solubles dans l'acide, par ajout d'un solvant il y a formation des chélates organo minéraux neutres; (c'est un composé organométallique cyclique dans lequel le métal est intégré dans un ou plusieurs cycles (à 5 ou 6 atomes de préférence). Voici le cas de la formation d'un chélate à partir de l'ion métallique nickel et le solvant 2-3-di hydroxylamine butane.



Pour le cas de l'extraction des métaux divalents par le diphénylcarbazone.

- Dans un premier temps, seul la solution de lixiviation est présente et qui contient des métaux monovalents, divalents, trivalents,...
- Par ajout du solvant comme le **diphénylcarbazone**, seul les métaux divalents sont transférés dans la phase organique



A cet effet la constante d'équilibre globale de la réaction est donnée par :

$$D = \frac{K_f K_{D1} K_a^2}{k_{D2}^2} \times \frac{[HD]^2}{[H^+]^2} = \frac{[MD_2]_{org}}{[M^{2+}]}$$

Il est indiqué à ce propos que pour chaque ion métallique divalent, il existe un solvant spécifique pour en extraire en fonction de la solution de lixiviation (tableau n°1)

III.4.2. Gisements de minerais de nickel

Les principaux gisements de minerai de nickel à Madagascar se trouvent dans les parties nord de Moramanga ; dans les régions d'Analamay et d'Ambatovy. La figure suivante indique la position de ces deux régions

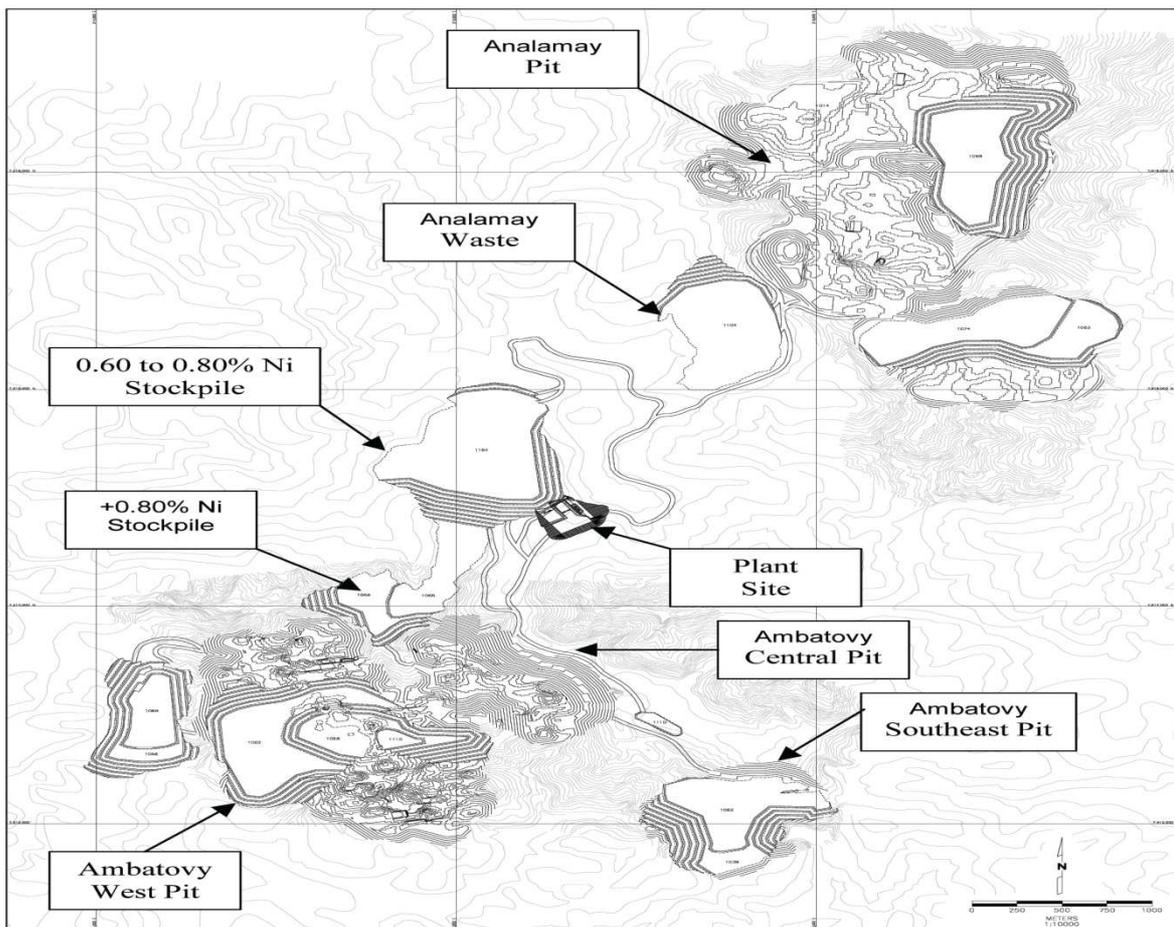


Figure 6: les gisements du nickel à Moramanga[9]

Le tableau suivant indique les pourcentages du nickel, du fer, du chrome et du titane dans les gisements

Tableau 2 : pourcentage du nickel, du fer, du chrome et du titane dans les gisements

Gisement	Ambatovy	Analamay
Reserve en minerai	23 millions de tonnes	15 millions de tonnes
Minerai de nickel	0.15%	0.17%
Minerai de fer	47%	46%
Minerai de chrome	1.1%	0.63%
Minerai de titane	1.55%	2.07%

Source : Ambatovy project [9]

III.4. 2. Porté de l'étude bibliographique sur l'extraction des minerais de nickel, pour le cas de la société SHERRITT(Moramanga)[9]

Le procédé consiste essentiellement à faire subir différents traitements au minerai réduit en pulpe par l'ajout d'eau, en utilisant une solution d'acide. Une pulpe renfermant un mélange de sulfures de nickel et de cobalt solides en provenance de l'usine de lixiviation acide sous pression (LASP), elle est transformée en produits finis consistant en des briquettes de nickel et de cobalt et un produit de cristaux de sulfate d'ammonium destinés à être livrés aux marchés par l'entremise du port de Toamasina. La figure suivante résume les différentes étapes de l'extraction.

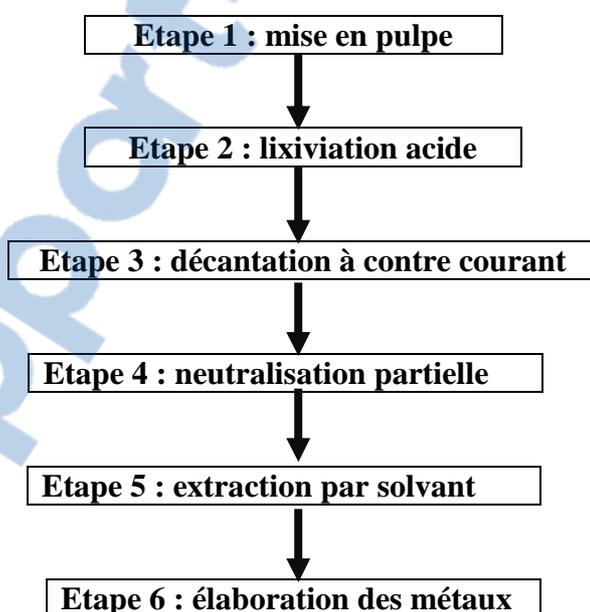


Figure 7 : étapes d'extraction des minerais de nickel

ETAPE 1 - PREPARATION DU MINERAI - Mise en pulpe

Les minerais sont mélangés avec de l'eau, criblés et broyés pour former une boue, appelée pulpe

ETAPE 2 - LIXIVIATION

- La lixiviation acide à 270°C dissout certains métaux
- La pulpe lixiviée contient essentiellement du cobalt et du nickel mais aussi d'autres métaux non récupérables pour l'exploitation (magnésium, aluminium, chrome, zinc, cuivre...)
- La pulpe de mélange de sulfures est exposée à l'oxygène à température et pression élevées afin de dissoudre les sulfures de nickel et de cobalt.

ETAPE 3 - DECANTATION A CONTRE-COURANT

Après refroidissement, la pulpe lixiviée passe par un circuit de décantation qui vise à séparer et à laver les résidus solides de la solution liquide appelée « liqueur mère ».

- Les solides qui se déposent au fond du décanteur s'appellent la sous-verse
- Le liquide recueilli par débordement s'appelle la surverse, après plusieurs répétitions dans 6 décanteurs successifs, la liqueur-mère a récupéré 98% du nickel et du cobalt contenu dans la pulpe lixiviée.

ETAPE 4 - NEUTRALISATION PARTIELLE

La liqueur-mère ne contient pas que du cobalt et du nickel, mais également d'autres métaux, (aluminium, fer, chrome, zinc, silice, cuivre et manganèse), considérés comme des impuretés, ainsi que l'acide sulfurique non consommé au cours de la lixiviation.

- L'acide et une partie des impuretés métalliques sont éliminés par l'ajout de calcaire et de chaux pour former du gypse
- Le cuivre sera éliminé par précipitation

ETAPE 5 - EXTRACTIONS PAR SOLVANT

- La liqueur-mère a été débarrassée de l'aluminium, du fer, du chrome, de la silice et du cuivre, mais elle contient encore, en plus du nickel et du cobalt, du zinc et du manganèse, ainsi que du magnésium et du calcium
- La solution sans fer sera traitée dans deux circuits d'extraction par solvant; le premier pour extraire le zinc de la solution, le second pour séparer le nickel et le cobalt en solutions très pures de sulfates de nickel et de cobalt [10]
- Le zinc sera précipité sous forme de sulfure de zinc.
- La solution sans zinc issue de l'extraction sera ajoutée au procédé d'extraction du cobalt pour la séparation du nickel et du cobalt.
- Séparation du nickel et du cobalt dans un circuit d'extraction par solvant qui n'extrait que du cobalt.
- Deux circuits de réduction par hydrogène seront utilisés pour précipiter le nickel et le cobalt sous forme de poudres de métal à partir de leurs solutions purifiées respectives

ETAPE 6 - PRODUITS FINIS

- Les solutions seront ensuite chauffées et transférées par cuvées dans les autoclaves de réduction où l'hydrogène sous haute pression sera introduit et où le nickel, ou le cobalt, sera réduit, passant de l'état de solution à l'état métallique sous forme de poudre.

III.5. CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Le procédé de séparation liquide-liquide est une opération fondamentale à faible coût direct. Sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans étude préalable d'optimisation, L'existence de plusieurs domaines d'utilisation de ce procédé, ne s'applique pas seulement au domaine de métallurgie, mais elle s'étend aussi sur la séparation de mélange avec des points d'ébullitions similaires, la séparation de produits thermosensibles (ex : antibiotiques), la séparation de produits ayant un haut point d'ébullition et une faible concentration dans des solutions aqueuses et la séparation de mélanges azéotropiques.

Une étude bibliographique montre la possibilité de separation des métaux par le procédé de séparation liquide-liquide, dans le cas de la société SHERRITT (Moramanga), après une lixiviation acide, l'obtention des produits finis sous forme de poudre d'oxyde de nickel et de cobalt passe par deux opérations de separation liquide-liquide différentes.

Tout au long du procédé, malgré le recyclage d'une partie de ses rejets, des solutions liquides contenant « différentes impuretés métalliques» et des résidus solides sont produites. Parallèlement à cela, la deuxième partie de ce travail renforce sur l'analyse et le traitement des effluents contenant des métaux lourds.

Partie II

ANALYSES ET TRAITEMENTS DES EFFLUENTS CONTENANT DES METAUX LOURDS

INTRODUCTION

Les effluents issus d'installations de traitement sont des effluents qui entrent en contact avec les matériaux traités ou qui découlent de la production ou de l'utilisation d'une matière première, d'un produit intermédiaire, d'un produit fini, d'un sous-produit, d'un déchet ou d'eaux usées. A cet effet, il est compréhensible qu'ils puissent se déverser dans l'environnement sous plusieurs formes. Comme nous l'avons confirmé à plusieurs reprises, il y a un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et à la récupération des métaux présents dans les effluents aqueux. Cette étude permet d'y mettre en évidence, de manière succincte, la mise au point des méthodologies ainsi que des principes et des avantages des modèles de récupération des métaux. Notre travail consiste à caractériser un ou plusieurs échantillons d'effluent d'exploitation minière particulière par analyse spectrométrie d'absorption atomique, afin de procéder à la récupération des métaux lourds par voie électrolytique et par la technique de précipitation.

Chapitre IV : CARACTERISATION DES EFFLUENTS PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

IV. 1. GENERALITES

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique physicochimique qui permet de caractériser un élément chimique dans un échantillon. Elle consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondant à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. Elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément, lorsque ses atomes ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence ν bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence ν . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

IV. 2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

IV. 2. 1. Mise en œuvre

L'appareil est schématisé comme suit [11]:

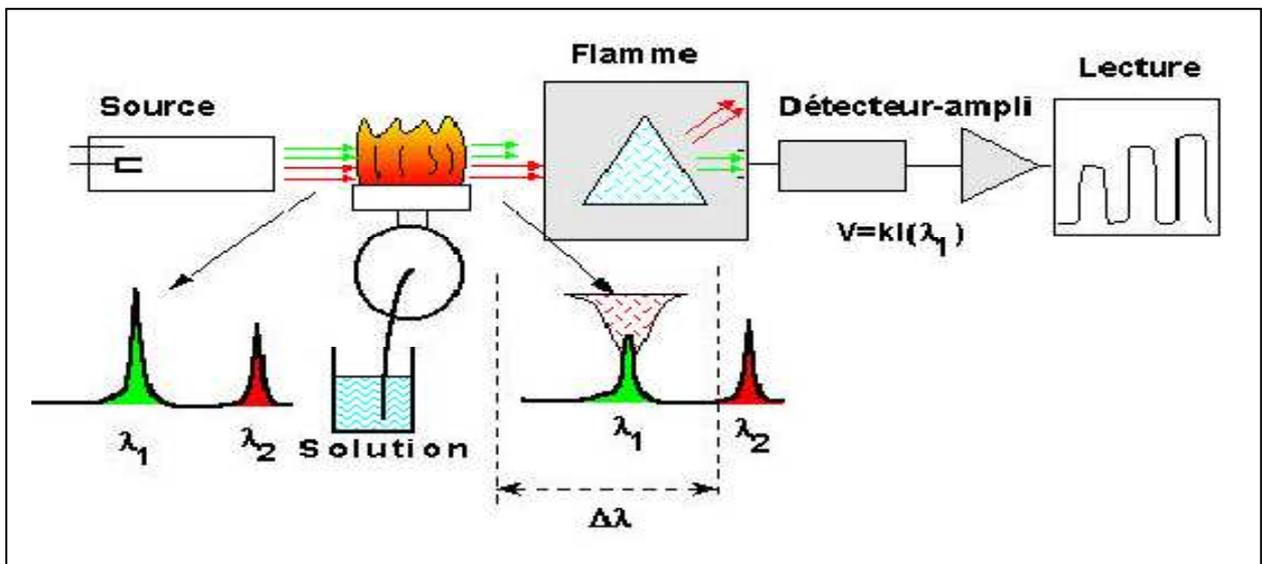


Figure 8 : Principe simplifié de la spectrophotométrie d'absorption atomique

On utilise en spectrométrie deux types de sources: la lampe à cathode creuse et la lampe EDL

- *La lampe à cathode creuse*

La lampe à cathode creuse est une source discontinue, émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode. Généralement, la cathode est mono élément, ce qui impose une lampe par élément à doser, bien que quelques lampes multiéléments (2 à 5) soient commercialisées, avec un risque de durée de vie raccourcie. La sélectivité de la lampe mono élément permet cependant de limiter les risques d'interférences spectrales [11].

- *La lampe EDL*

La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) est utilisée pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc. Une petite quantité d'un de ces éléments, sous forme de sel, voire en combinaison avec un ou plusieurs autres éléments, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe est mis dans un cylindre en céramique entouré d'une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe, lesquels émettent alors leur spectre caractéristique. La lampe EDL donne parfois de meilleures performances et possède une durée de vie supérieure à celle de la lampe à cathode creuse [11].

IV. 2. 1.2. Cellules de mesures

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite ; à partir d'éléments présents en solution, ils sont capables de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption. Il existe également les méthodes FIAS (Flow Injection Atomic Spectrometry) et FIAS Hydrures/Mercure dans certains cas particuliers [12].

- *La flamme*

Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui en fournissent un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent. Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme. Et après des phénomènes complexes de vaporisation, de dissociation, de recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement [12].

C'est pourquoi on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible de celle des échantillons, afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental[12].

- *Le four graphite*

La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes :

- . on introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
 - . le chauffage à 110°C permet l'évaporation du solvant (en général de l'eau).
 - . le chauffage jusqu'à 500-600°C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
 - . chauffage rapide jusqu'à 2000-3000K : l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer.
 - . Cette méthode a un avantage particulier : elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
 - . Les éléments les plus nobles comme le cuivre, l'argent ou l'or ont des rendements d'atomisation élevés et se retrouvent pratiquement tous à l'état d'atomes libres.
- Les éléments "réfractaires" comme le tungstène, le vanadium, l'aluminium ont tendance à former des monoxydes très stables thermiquement de type MO, et il faut alors introduire dans le tube graphite des gaz réducteurs pour les dissocier [12].

IV. 2.2. Processus physico chimique

La transformation physicochimique en analyse par absorption atomique peut être décomposée comme suit en une succession de réactions à partir de la solution d'analyse :

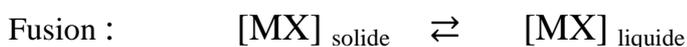
- **Vaporisation de la solution : formation d'un brouillard.**

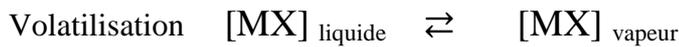
La vaporisation de la solution est fonction des facteurs suivants : température, densité, tension superficielle, viscosité ... d'une façon générale des propriétés physiques de la solution d'analyse. On contrôle cet effet, ou cet ensemble d'effets, en mesurant le débit de vaporisation des solutions [12] ; celui-ci doit être régulier et constant d'une solution à la suivante ; dans le cas contraire, on peut envisager une correction graphique ou numérique. Certains pulvérisateurs n'acceptent pas les solutions à forte concentration saline (supérieure à 5 g/litre), il peut en résulter des dépôts salins à l'intérieur de l'injecteur de solution, lesquels réduisent le débit de pulvérisation [12]. Pour éliminer cet effet de matrice, on doit diluer dans la mesure du possible la solution, réduire le temps de pulvérisation des solutions à hautes charges minérales et rincer abondamment le dispositif entre chaque solution avec de l'eau distillée ou acidifiée. La nature du solvant a un effet marqué sur le débit de vaporisation, en particulier, du fait des différences dans les propriétés physiques des solvants organiques. On utilise fréquemment des solutions eau-alcool (éthanol, propanol...), eau-acétone, ... le rapport des constituants influe dans de larges limites sur le débit de vaporisation. Il faut disposer du même solvant pour les solutions d'échantillons et d'étalons [12].

- **Evaporation du solvant (dans la flamme).**

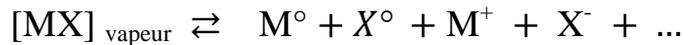


- **Fusion puis volatilisation**





- **Atomisation et excitation.**



- **Réaction secondaire dans la flamme entre atomes, radicaux et molécules.**



- **Mesure spectrale des atomes**

IV. 3. FONDEMENT DES METHODES DE MESURE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

IV. 3. 1. *Choix de la source lumineuse*

Les raies d'émission mais aussi les profils d'absorption ne sont pas discrets. Ils ont une certaine largeur. L'idéal serait d'utiliser une raie monochromatique avec la longueur d'onde correspondant au maximum du profil d'absorption. Mais pour obtenir une telle raie, il faudrait des monochromateurs de très haute qualité, cela rend l'appareil très cher. Les monochromateurs utilisés habituellement ont une bande passante beaucoup plus large que celle dans laquelle un atome absorbe. Avec une telle source de lumière "continue", une mesure est possible, mais la sensibilité est très basse car seule une très faible partie de l'intensité est absorbée par les atomes. Pour éviter ce problème lié à une trop grande largeur de la bande passante du monochromateur, on utilise des lampes à cathode creuse. Les lampes à cathode creuse fournissent des raies très fines de la longueur d'onde, des raies d'émission des atomes la constituant [11]. Pour obtenir le maximum d'intensité à la longueur d'onde au maximum d'absorption de l'élément à doser, on utilise une cathode constituée d'atomes de cet élément. La température et la pression y étant plus basses que dans la flamme, le spectre émis par la lampe est plus fin que le spectre d'absorption, la lampe à cathode creuse fournit des conditions expérimentales permettant une bonne sensibilité. Cette méthode marche très bien pour la plupart des atomes. Un problème peut, cependant, survenir si le spectre d'émission de la cathode présente une raie parasite dans la région d'absorption utilisée, la loi de B er-Lambert [11] (utilisée pour relier l'intensité au nombre d'atomes absorbant) montre une perte de sensibilité et une courbure qui peuvent être importantes.

IV. 3. 2. *Règle de Bohr*

Dans le cas particulier de l'absorption atomique, on travaille sur des atomes libres à l'état fondamental ($W_i = 0$): ils peuvent absorber des photons et passer ainsi à leurs différents  tats excités peu nombreux à cause des règles de sélection interdisant le nombre total de combinaisons réalisables entre les  tats excités et l'état fondamental [11]. Pour un atome, donc l'absorption sur les raies qui correspondent au passage état fondamental -  tats

excités est possible, mais avec une sensibilité différente liée aux coefficients d'Einstein variant à chaque niveau excité. Ces raies sont dénommées raies de résonance bien que quelquefois cette appellation soit réservée à la plus sensible d'entre elles. Les photons absorbés étant caractéristiques aux éléments absorbants (voir quantification des niveaux d'énergie), et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

Le schéma suivant montre l'interaction rayonnement-matière [11] :

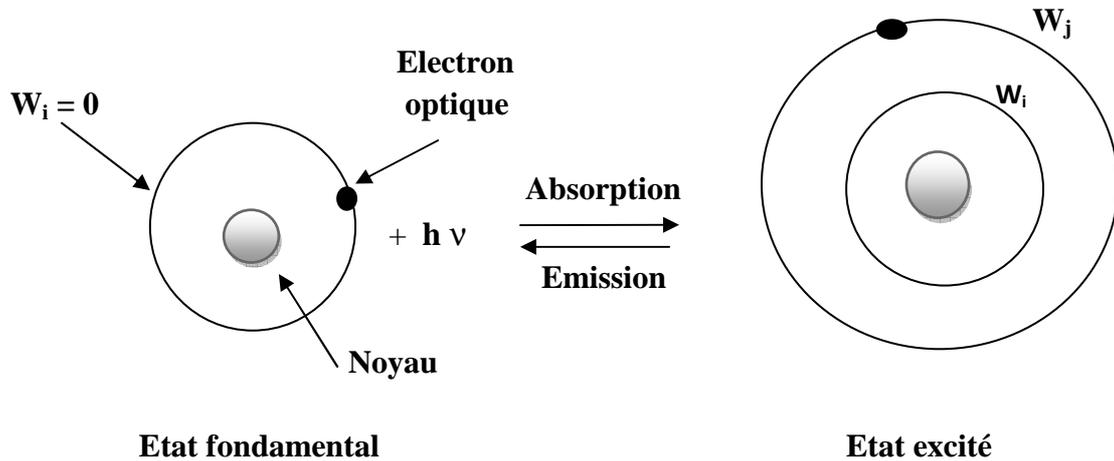


Figure 9 : Interaction rayonnement- matière

La règle de Bohr est insuffisante pour rendre compte des observations. En effet, on peut l'ajouter pour interpréter la largeur de raie d'absorption et d'émission de telle manière que celle-ci soit déterminante pour choisir la technique utilisée, particulièrement au niveau de la source lumineuse.

Il existe trois causes principales de l'existence de cette largeur [12] :

- Le principe d'incertitude d'Heisenberg, à l'origine de la largeur "naturelle",
- L'effet Doppler, responsable de la largeur Doppler,
- Les collisions entre émetteurs ou absorbeurs, conduisent à la largeur "Lorentz".

La largeur de la raie est mesurée à sa mi-hauteur (valeur de l'intensité égale à la moitié de l'intensité I_{max} au centre de la raie).

IV. 3. 3. Importance de l'atomisation

L'atomisation est le processus qui convertit un échantillon en vapeur atomique (en excitant les atomes le moins possible). Compte tenu des réactions physicochimiques au niveau des flammes, on distingue des réactions d'évaporation du solvant, de la fusion et de la volatilisation du composé analysé, enfin de l'atomisation de l'élément recherché. Les particules liquides ou solides introduites dans la flamme absorbent une partie importante de cette énergie ; mais celle-ci provoque également l'atomisation et l'excitation des atomes ainsi que diverses formations moléculaires. En définitive, lorsqu'on introduit dans la flamme une solution de sels minéraux, il se produit entre les composés et éléments présents, du fait de l'énergie limitée de la source, une série d'équilibres définis par les réactions 2, 3, 4 et 5 précédentes. La concentration des atomes X^o dans cet ensemble

chimique dépend de ces réactions. Il y existe un effet de matrice globale [11] ; pour concevoir que l'absorption atomique d'un élément obtenue à partir d'une concentration donnée dans la solution d'analyse, est fonction de l'ensemble des composés et des éléments présents. D'ailleurs d'une façon générale, le rendement de la réaction d'atomisation constaté est plus important si la concentration totale des sels dissous est plus faible. Cet effet est corrigé en uniformisant la salinité des solutions, ou par addition d'un tampon spectral convenable [11].

Il s'agit donc d'obtenir des atomes à l'état fondamental, et de relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser. Pour obtenir des atomes libres, deux méthodes sont possibles suivant les éléments à doser. Pour doser du mercure ou des éléments pouvant former des hydrures, ceux-ci sont facilement libérés sous forme atomique. Pour les autres éléments, il faut atomiser. Pour obtenir des atomes libres à partir d'un échantillon, une technique consiste à chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes ions ou molécules).

La méthode de dosage par absorption atomique nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. Or, on pourrait penser que l'atomisation dans la flamme fournit essentiellement des atomes dans des états excités, puisque la température de la flamme est usuellement de l'ordre de 2000 à 3000 °K. Le tableau suivant indique les principaux mélanges combustibles les plus employés [12].

Tableau 3 : Températures limites de quelques mélanges combustibles

Mélange combustible	T max °K.
butane/air	2 200
acétylène/air	2600
hydrogène/oxygène	3900
acétylène/oxygène	3400
acétylène/N ₂ O	3100

Source : Méthodes spectrométriques d'analyses et de caractérisation / Spectrometrie d'absorption atomique [11]

L'élévation de la température augmente, d'une part, la population d'atomes dans la flamme (sensibilité) et d'autre part, elle détermine le taux d'atomes excités (une élévation de T° de 10°C une augmentation de 3% du nombre de Na excités au niveau 3p).

Le nombre des atomes à l'état fondamental ne diminue que d'env. 0.002%, enfin à la détermination du taux d'atomes ionisés.

Lors de la dissociation thermique des molécules ou des sels, une très large proportion des atomes se trouve à l'état fondamental. La répartition des atomes dans le flamme est donnée par la loi de distribution de Boltzmann. Quand la solution est vaporisée dans la flamme, on obtient une population de N atomes dans différents états W_K : la répartition entre ces différents états dépend de la température T en °K de la flamme supposée en équilibre thermodynamique. On peut calculer le nombre d'atomes N_j dans l'état W_j (énergie

d'excitation) par rapport, soit au nombre total N d'atomes libres, soit au nombre N_i d'atomes à l'état fondamental (on choisit $W_i = 0$) [11].

La loi de répartition de Boltzmann s'écrit :

$$N_j = N \frac{g_j \exp(-W_j/K T)}{\sum_k g_k \exp(-W_k/K T)} = N_i \frac{g_j}{g_i} \exp(-W_j/K T)$$

K constante de Boltzmann : $K=1,38 \cdot 10^{-6} \text{ erg K}^{-1}$

Avec les flammes utilisées en absorption atomique (2 000 à 3 000 °K), la valeur de N_j est souvent très faible. Pour des éléments comme le zinc, à potentiels d'excitation de l'ordre de 5,8 eV, on trouve $N_j = 7,3 \cdot 10^{-15} N_i$ à 2 000 °K.

IV. 3. 4. Principe de mesure

IV. 3. 4. 1. Loi de B er Lambert

L'absorption est un phénomène probabiliste et il faut avoir suffisamment de photons et d'absorbeurs pour pouvoir étudier ce phénomène (et pour que les détecteurs fonctionnent). On remarque que cette absorption est limitée par deux « bornes » [11].

- s'il n'y a pas d'espèces absorbantes, aucun photon ne sera absorb e et le milieu sera parfaitement transparent (quelles que soient d'ailleurs les longueurs d'onde des photons).
- si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, plus aucun photon ne va arriver au détecteur et le milieu sera opaque, au moins dans les bandes d'absorption. C'est pour cette raison que les absorptions (ou) les transmissions sont exprimées en pourcentage, le premier cas correspondant à une absorption de 0% (ou une transmission de 100%), le deuxième correspond quant à lui à une absorption de 100% (ou une transmission de 0%) dans la bande d'absorption. Pour les cas intermédiaires, l'absorption va varier entre 0 et 100% suivant la concentration, mais suivant aussi la longueur d'onde des photons, l'absorption étant maximume (pour une concentration donnée)   l'optimum du profil d'absorption. Dans les techniques de spectrophotométrie d'absorption, on utilise des rayonnements considères comme "monochromatiques", c'est-à-dire plus étroits que les profils d'absorption, et si possible centr es sur les maxima d'absorption où l'absorption est maximume pour une concentration donnée. Dans certains cas (spectrophotomètre d'absorption moléculaire), il faudra rechercher ces maxima d'absorption en traçant d'abord le spectre d'absorption, puis sélectionner un rayonnement "monochromatique" centr e sur le maximum de la bande d'absorption, puis établir la relation entre l'absorption et le nombre d'absorbeurs, à cette longueur d'onde.

Pour l'établissement de la loi de Beer-Lambert, on suppose disposer d'un rayonnement monochromatique (ou du moins de largeur plus fine que le profil d'absorption) d'intensité

constante $I_{0\lambda}$ à la longueur d'onde λ correspondant en général au maximum du profil d'absorption [11].

IV. 3. 4. 2. Expression de la loi

La loi de Beer-Lambert est donnée par la relation suivante ;

$$D = \log_{10} \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda l c$$

ε_λ : constante qui dépend de l'atome absorbant.

l : longueur de la flamme.

C : concentration de la solution en élément absorbant.

D : la densité optique

$\log_{10} \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda}$: l'absorbance (à ne pas confondre avec le % d'absorption).

En effet, on obtient les relations suivantes [11] :

$\text{Absorbance} = \text{ABS} = \log \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda l c$
$\% \text{ Absorption} = \% A = 100 \frac{I_{0\lambda} - I_\lambda}{I_{0\lambda}}$
$\% \text{ Transmission} = \% T = 100 \frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} = 100$
$\text{ABS} = \log_{10} \frac{100}{\%T} = \log_{10} \frac{100}{100 - \%A}$

(Le % A varie entre 0 et 100 et le % T varie entre 100 et 0)

Quand la concentration varie entre 0 et ∞ , l'absorbance ABS diffère en théorie elle aussi de 0 à ∞ . Une absorbance de 3 signifie : seulement 1 photon sur 1000 parvient au détecteur et 1 sur 10 000 pour une absorbance de 4. L'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes, cela est la base de l'analyse quantitative.

Lorsqu'on veut faire de l'analyse quantitative par spectrophotométrie d'absorption :

- On mesure d'abord le profil ou la bande d'absorption pour déterminer le ou les maxima de ε_λ (avec une solution de concentration donnée permettant une absorption suffisante).
- On choisit alors la longueur d'onde λ pour laquelle ε_λ est maximum. Comme ε_λ varie avec λ , on aura intérêt, pour une concentration donnée, à choisir la longueur

d'onde pour laquelle ε_{λ} est maximum, afin d'avoir l'absorbance la plus élevée possible.

- On établit une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration connue des solutions étalon.

On doit obtenir une droite $ABS = \varepsilon_{\lambda} l c$ passant par l'origine et dont la pente est $\varepsilon_{\lambda} l$ [12]

IV. 4. RESULTATS DES MESURES

IV. 4.1. Conditions opératoires et méthodologie

La concentration d'un élément est sa quantité en grammes dans un litre de solution qui le représente.

La spectrométrie d'absorption atomique permet de concevoir la détermination de la concentration d'un élément métallique à l'état d'ion dans un échantillon [13].

L'analyse de nos échantillons a été faite au laboratoire de traitement des métaux lourds du Centre National de Recherche sur l'Environnement (CNRE).

Lorsque la concentration de l'élément est convenable au principe de mesure de l'appareillage, celui-ci donne directement la mesure, il faut indiquer par ailleurs que dans le cas où la concentration de l'élément à mesurer serait élevée, une certaine commodité doit être mise en œuvre. A cet effet, la détermination des concentrations en ion métallique Zn^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} exige une certaine dilution et cela nous pose une incertitude sur les valeurs de la concentration trouvée surtout pour l'ion Ni^{2+} (Annexe I).

IV. 4.2. Expression des résultats

Les tableaux suivants montrent les résultats d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique par flamme des deux échantillons aqueux polymétalliques particuliers d'une société d'exploitation minière, les échantillons contiennent un mélange de sulfate de plusieurs métaux.

Tableau 4 : Résultats de l'analyse de quelques paramètres physiques de l'échantillon 1

Propriétés	Couleur (mg/L Pt)	pH	Conductivité ($\mu S/cm$)	Température ($^{\circ}C$)
Echantillon 1	4550,43	5.47	6906,3	25.551

Tableau 5 : Résultats de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique de l'échantillon 1

Métal	Cr	Mn	Zn	Pb	Ni	Cu	Fe	Cd
Concentration en mol . L ⁻¹	0,810 ⁻³	3,1610 ⁻³	0,7510 ⁻³	0,3210 ⁻³	71810 ⁻³	1,2910 ⁻³	3,610 ⁻³	0,210 ⁻³
Concentration en g . L ⁻¹	19,610 ⁻³	79,110 ⁻³	22,510 ⁻³	26,410 ⁻³	2013010 ⁻³	37,510 ⁻³	94,110 ⁻³	1010 ⁻³

Tableau 6 : Résultats de l'analyse de quelques paramètres physiques de l'échantillon 2

Propriétés	Couleur (mg/L Pt)	PH	Conductivité (μS/cm)	Température (°C)
Echantillon 2	4423,10	5.52	6331,5	25.74

Tableau 7 : Résultat de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique de l'échantillon 2

Métal	Cr	Mn	Zn	Pb	Ni	Cu	Fe	Cd
Concentration en mol . L ⁻¹	0,810 ⁻³	3,1810 ⁻³	0,7410 ⁻³	0,3110 ⁻³	51010 ⁻³	1,4010 ⁻³	3,3010 ⁻³	0,210 ⁻³
Concentration en g . L ⁻¹	19,310 ⁻³	79,510 ⁻³	22,210 ⁻³	26,010 ⁻³	1438010 ⁻³	40,610 ⁻³	85,510 ⁻³	10,010 ⁻³

IV. 4.3. Interprétations et discussions

➤ **Paramètres physiques**

pH : pour E₁, pH = 5,47 et pour E₂, pH = 5,52, nous avons des solutions acides *compte tenue des ions métalliques en solution.*

Conductivité de l'échantillon : paramètre mesurant la capacité de la solution à conduire le courant entre deux électrodes.

Nous avons $6906,1 \mu S/cm$ pour E_1 et $6331,5 \mu S/cm$ pour E_2 , il est de toute évidence que les échantillons sont conducteurs dû à la forte présence des ions en solutions.

Le tableau suivant montre quelques appréciations sur les valeurs limites acceptables relatives à quelques paramètres physiques des rejets d'effluents liquides.

Tableau 8 : Extraits des normes de la qualité des rejets d'effluents liquides

Paramètres	Unité	Normes
pH		6,0 - 9,0
Conductivité	$\mu S/cm$	200
Matières en suspension	$mg \cdot L^{-1}$	60
Température	$^{\circ}C$	30
Couleur	Echelle Pt/Co	20
Turbidité	NTU	25

Source : Normes de la qualité des eaux de rejets d'effluents liquide Malgache [14]

La comparaison de quelques paramètres physiques des échantillons par rapport à ceux du tableau précédent nous permet de dire que la couleur et la conductivité des échantillons dépassent largement les valeurs limites acceptables, en outre, le pH des échantillons n'appartient pas à l'intervalle exigé par la norme.

➤ **Paramètres chimiques : les concentrations des ions métalliques dans l'échantillon**

Les échantillons contiennent une quantité élevée de nickel, une quantité moyenne de fer, de zinc et de cuivre ainsi que des métaux annexes en quantité non négligeable tels que le chrome, le manganèse, le plomb et le cadmium, les concentrations des métaux dans la solution varient très largement entre $10mg \cdot L^{-1}$ (pour le Cadmium) et $20000,1mg \cdot L^{-1}$ (pour le Nickel) pour l'échantillon 1. et $19,3 mg \cdot L^{-1}$ (pour le Cadmium) et $14000,38 mg \cdot L^{-1}$ (pour le Nickel) pour l'échantillon 2.

Le tableau suivant donne quelques appréciations sur les valeurs limites acceptables des concentrations des métaux lourds issus des effluents industriels.

Tableau 9 : Extraits des normes de la qualité des rejets d'effluents liquides

Elément	Concentration maximale $mg.L^{-1}$
Cadmium	0,02
chrome total	2,0
fer	10,0
nickel	2,0
plomb	0,2
zinc	0,5
manganèse	5,0

Source : Normes de la qualité des eaux de rejets d'effluents liquide Malgache [14]

La valeur de concentration de tous les métaux dans l'échantillon 1 et 2 dépassent largement la norme. Du point de vue environnemental, on peut dire que ces échantillons sont pollués.

IV.5. CONCLUSION DU CHAPITRE IV

La spectroscopie d'absorption atomique permet de caractériser les métaux et de la déterminer leurs concentrations dans les échantillons ; leurs analyse confirment qu'ils contiennent beaucoup d'ions tels que le cadmium, le manganèse, le chrome, le plomb, le nickel, le fer, le zinc et le cuivre ; les concentrations des métaux dans les échantillons varient de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pour le Cadmium) et $20000,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pour le Nickel) pour l'échantillon 1. et $19,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pour le Cadmium) et $14000,38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pour le Nickel) pour l'échantillon 2. Il faut indiquer à ce propos que ces concentrations n'y sont pas acceptables du point de vue environnemental et on peut dire que les échantillons sont pollués *contenant des paramètres dit polluant toxiques*, de plus, du point de vue industriel on peut y faire une récupération de quelques métaux ayant de concentrations élevées telle que le Cu, Zn, Fe et surtout le Ni. A cet effet, nos prochains chapitres s'occupent sur la récupération des métaux lourds dans l'échantillon 1, d'une part par voie électrolytique et d'autre part par la technique de précipitation.

Chapitre V : ESSAI DE RECUPERATION DES METAUX LOURDS PAR ELECTROLYSE

V.1. GENERALITES

En effectuant la séparation et la récupération par voie électrolytique, diverses techniques sont disponibles, telles que l'électro-flottation, l'électrocoagulation, l'électrodialyse et l'électrolyse simple. Cette étude, procède à la récupération et à la séparation des métaux par l'électrolyse simple. L'électrolyse est particulièrement utilisée pour la séparation et la récupération d'un ou de plusieurs métaux dans des solutions aqueuses, non seulement dans le domaine de purification, mais aussi dans le secteur de traitement des effluents. A ce propos, l'électrolyse est bien connue pour les procédés d'électroplacage. La cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes permettant le passage du courant. Elle consiste à appliquer une différence de potentiel entre ces deux électrodes, conduisant à des réactions d'oxydation et de réduction irréversibles. La réaction de réduction entraîne le dépôt du métal désiré à la cathode. Une fois le métal déposé sur la cathode, celui-ci peut être récupéré. L'électrolyse utilisée comme procédé propre de valorisation permet alors de récupérer la plupart des métaux dissous dans des solutions aqueuses. La figure suivante indique le principe de récupération des métaux dans les effluents aqueux.

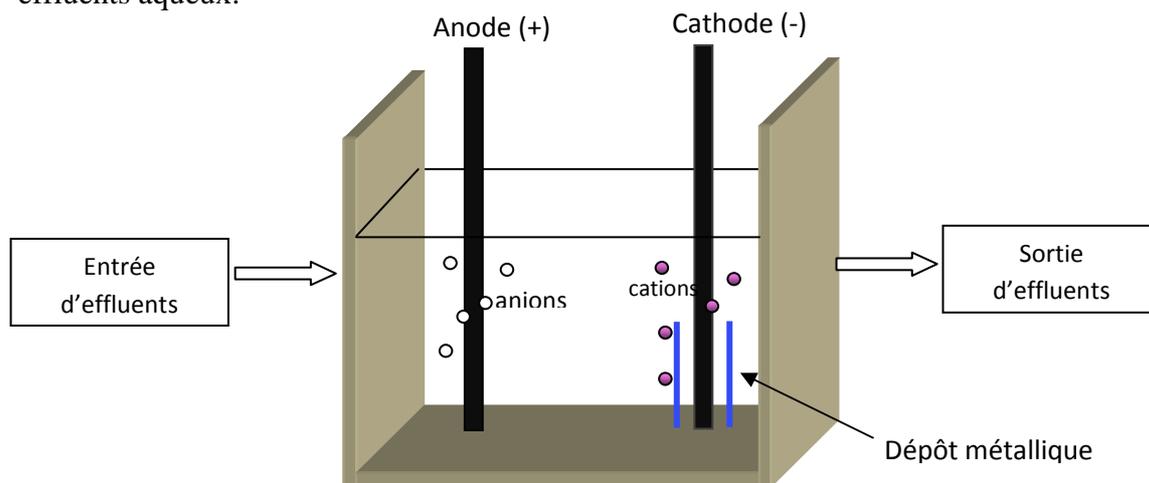
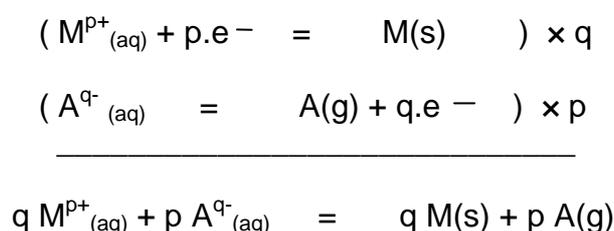


Figure 10 : Schéma simplifié du principe de récupération des métaux dans les effluents par une électrolyse simple

V.2. PRINCIPE

L'électrolyse consiste au passage d'un courant électrique dans une solution. Considérons le cas d'une solution composée d'ions M^{p+} et A^{q-} :
L'équation chimique de la réaction d'électrolyse, traduisant un échange d'électrons, sera :



Au sein d'une cellule d'électrolyse, le passage d'un courant résulte de la présence d'espèces ioniques chargées positivement ou négativement, les transports y sont assurés par trois mécanismes distincts:

— la **convection** correspond au transport des espèces ; elle peut être naturelle ou forcée par agitation de la solution ;

— la **diffusion** est liée aux gradients de concentration déplaçant des espèces des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés ;

— la **migration** résulte du mouvement des espèces sous l'influence du champ électrique entre les deux électrodes.

Les réactions d'oxydation et de réduction obéissent à la loi de Faraday : ces réactions sont proportionnelles à la quantité d'électricité ayant traversé la cellule d'électrolyse.

Nous avons ainsi :

$$M_{th} = \frac{AIt}{nF}$$

M_{th} : masse de métal déposée théoriquement ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$),

I : intensité du courant électrique (A),

A : masse molaire du métal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),

n : valence de l'ion métallique,

F : constante de Faraday (96 500 C),

t : temps (s).

Pendant le processus d'électrolyse, plusieurs paramètres doivent être mis en jeu pour la formation du dépôt, ce dernier est en fonction de deux paramètres, à savoir : la nucléation et la croissance des cristaux.

Les paramètres les plus importants sont :

- **La température** : une augmentation de la température engendre une augmentation des phénomènes de transferts mais aussi des réactions de redissolution.
- **La nature de la cathode et son état de surface** : le dépôt est plus ou moins adhérent, des variations de surtensions liées au dégagement gazeux sont constatées.
- **La densité de courant** : elle intervient sur le rendement faradique, sur le type de dépôt et sur la tension.
- **La concentration en métal à déposer** : elle doit être suffisante pour avoir un rendement faradique élevé.
- **La présence d'impuretés** : les impuretés peuvent intervenir sur la qualité du dépôt et rendre ce dernier plus ou moins adhérent [15].

V.3. ELECTROLYSE À POTENTIEL CONTRÔLÉ

V.3.1. Choix de l'électrode de travail et du milieu

La position des vagues de réduction ou d'oxydation d'un composé électroactif conditionnant le choix du potentiel d'électrolyse, dépend beaucoup de la nature de l'électrode. Les limites des domaines d'électroactivité correspondent, elles aussi, à l'oxydation ou à la réduction du solvant de l'électrode, voire de l'électrolyte, et elles dépendent donc de la nature de l'électrode. Par exemple, sur une électrode de platine

polie, on peut travailler entre $-1.1V$ et $1V$ par rapport à l'ENH (Électrode Normale à Hydrogène) suivant le pH. Dans le cas d'une électrode de mercure, on est limité très vite en oxydation du fait de l'oxydation du mercure, mais la réduction des ions H^+ est si lente que le mur de réduction est repoussé très loin vers les potentiels négatifs. C'est ainsi qu'en présence de perchlorate de tetrabutylammonium, on peut atteindre $-2,45 V/ENH$. Cela explique l'avantage considérable que présente le mercure dans le cas de la réduction des cations métalliques. On peut jouer aussi sur le pH, sur la présence du complexant pour déplacer les vagues ou les murs d'oxydation ou de réduction (oxydation du mercure à $0,3 V$ ou à $0,8v/ENH$ selon qu'on est ou non en présence de chlorure).

V.3.2 Choix du potentiel d'électrolyse.

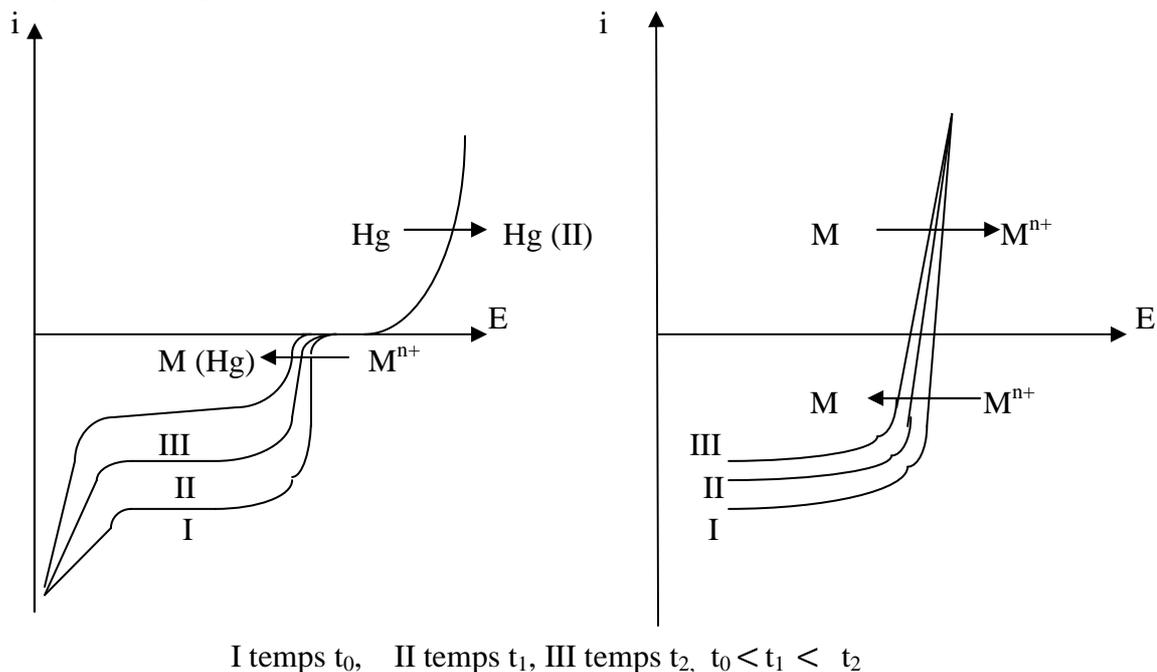
Pour montrer comment le choix du potentiel E_{el} d'électrolyse peut être fait de façon raisonnée dans le cas d'un système rapide :

Prenons l'exemple de la réduction électrochimique d'un cation métallique M^{n+} , nous envisageons deux possibilités :

M^{n+} réduit sous forme d'amalgame,

M^{n+} réduit sur une électrode constituée de M.

Les allures des courbes intensité-potential sur microélectrode correspondant à ces deux exemples sont représentées comme suit¹ :



**Electrodes à gouttes de mercures
tombantes**

Electrodes constituées de M

Figure 11 : Courbe intensité potential sur microélectrode au cours de l'électrolyse de M^{n+} en M

V.3.2.1 Réduction d'un cation métallique sous forme d'amalgame.

Soit la réaction supposée rapide [15] :



M(Hg) désignant l'amalgame, c'est à-dire le métal dissous dans le mercure.

Adoptons les notations suivantes:

V_s : volume de solution,

V_{Hg} : volume de mercure,

C_o : concentration initiale du cation dans la solution,

E'_o : potentiel normal apparent d'un système redox dans le milieu,

E_{el} : potentiel d'électrolyse,

E_{eq} : potentiel d'équilibre,

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹),

T : température absolue (°K),

R : constantes molaires des gaz parfaits (8,314 J. K⁻¹. mol⁻¹).

Soit x , la fraction de M^{n+} réduite à la fin de l'électrolyse, quand le courant s'annule, on a alors [15] :

$$E_{el} = E_{eq} = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_s}{[M(Hg)]_{Hg}}$$

On a, à la fin de l'électrolyse [15] :

$$[M^{n+}]_s = C_o (1-x)$$

$$[M(Hg)]_{Hg} = C_o \frac{V_s}{V_{Hg}} \cdot x$$

$$E_{el} = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o (1-x)}{C_o \frac{V_s}{V_{Hg}} \cdot x}$$

$$E_{el} = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{V_{Hg}}{V_s} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(1-x)}{x}$$

Le terme intermédiaire est un terme correctif généralement petit {quelques dizaines de millivolts au plus) et il s'annule pour $V_s = V_{Hg}$

Dans cette hypothèse, en inversant la relation précédente, en passant aux logarithmes décimaux et en introduisant la température ordinaire (25 °C), il vient [15] :

$$x = [1 + 10^{n(E_{el} - E'_o)/0.059}]^{-1}$$

Si on souhaite avoir $x > 0,999$ (électrolyse quantitative à 0,1% près), la relation précédente nous indique que E_{el} doit être choisie de telle manière que :

$$E_{el} \leq E'_o - \frac{3 \times 0.059}{n}$$

Par exemple, pour $n = 2$, les valeurs de E_{el} qui conviennent sont inférieures à E_o d'au moins 89 mV² ; la figure suivante indique la variation de la fraction de M^{n+} réduite à la fin de l'électrolyse en fonction du potentiel d'électrolyse :

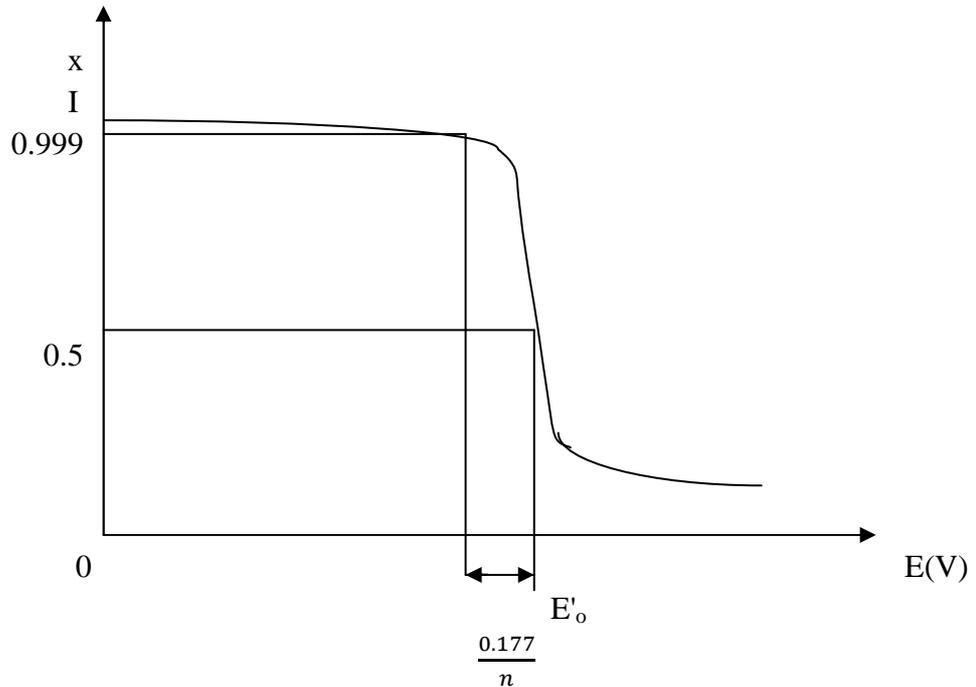


Figure 12 : Variation de la fraction de M^{n+} réduite à la fin de l'électrolyse en fonction du potentiel d'électrolyse (Electrolyse sur électrode de mercure)

V.3.2.2 Réduction d'un cation métallique M^{n+} sur une électrode constituée de M

Ce cas concerne une électrode constituée de M ou une électrode inerte déjà revêtue au moins d'une monocouche de M. La réduction du cation s'écrit:



L'activité du métal sur l'électrode étant constante et égale à 1[15],

La loi de Nernst³ s'écrit :

$$E_{eq} = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_s}{[M]} = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]_s$$

Comme dans le cas précédent, on appelle x la fraction de M^{n+} réduite au moment où l'électrolyse s'arrête, c'est-à-dire quand $E_{el} = E_{eq}$ [15] :

$$E_{el} = E_{eq} = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln C_o (1 - x)$$

En inversant cette relation et en passant aux logarithmes décimaux, Il vient (à 25 °C) [15] :

$$x = 1 - \frac{1}{C_o} 10^{n(E_{El} - E'_o)/0.059}$$

Pour obtenir $x \geq 0,999$ (électrolyse quantitative à 0.1% près), la relation précédente nous indique que E_{el} doit être choisie de manière à vérifier [15] :

$$E_{el} \leq E'_o - \frac{3 \times 0.059}{n} + \frac{0.059}{n} \lg C_o$$

La Variation de la fraction de M^{n+} réduite sur l'électrode constituée de M est donnée par la figure suivante [15] :

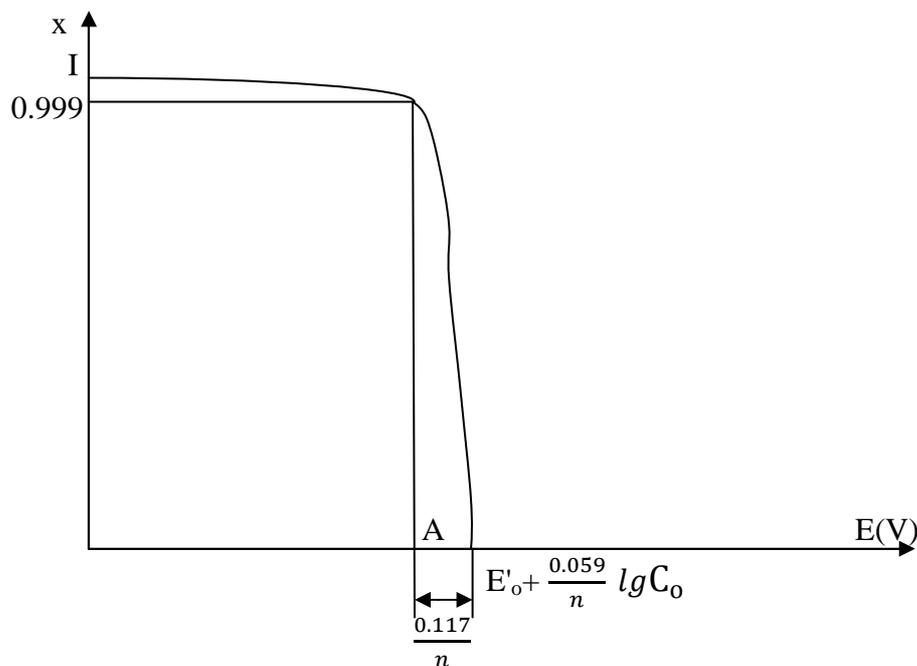


Figure 13 : Variation de la fraction de M^{n+} réduit à la fin de l'électrolyse en fonction du potentiel d'électrolyse (Electrolyse sur métal M)

On observe sur cette figure 13 que les valeurs de E_{el} qui conviennent doivent se trouver au moins à 86 mV en-dessous du point A pour $n = 2$. Quand l'électrode inerte est recouverte d'une monocouche de M incomplète,

l'activité de M sur l'électrode est inférieure à 1 [15]. On la considère généralement comme proportionnelle au taux de recouvrement de l'électrode.

V.3.2.3. Potentiel électrique des cations

Les potentiels standards de quelques couples redox sont illustrés dans le tableau suivant :

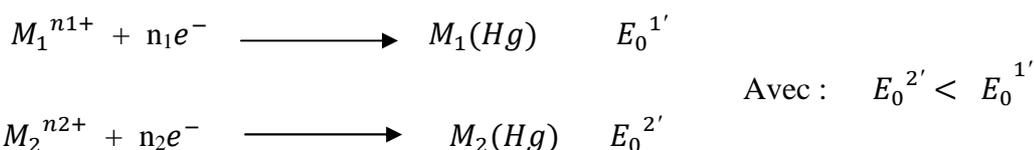
Tableau 10 : Potentiel standard de quelques couples redox à 25°C

Couple	E'_o (v)	Couple	E'_o (v)
Ag^{2+}/Ag	+1,369	Co^{3+}/Co	+0,4
Cu^{2+}/Cu	+0,337	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Fe^{2+}/Fe	-0,440	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Au^+/Au	+1,692	Al^{3+}/Al	-1,663

Source : potentiel standard des couples red ox [16]

V.3.2.4 Séparation de plusieurs espèces

En se référant à un exemple simple, plaçons-nous dans le cas d'une électrode de mercure et supposons en outre que $V_{Hg} = V_s$. Considérons donc un mélange de plusieurs cations métalliques, intervenant dans les systèmes redox suivants supposés rapides :



La courbe intensité-potentiel est donnée par la figure suivante⁴ :

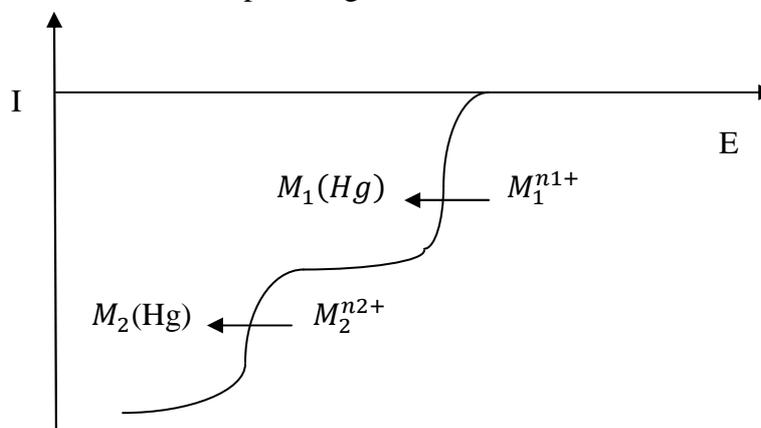


Figure 14 : Courbe intensité-potentiel en réduction dans le cas d'un mélange M_1^{n1+}, M_2^{n2+}

Il est possible de préciser dans quelles conditions on peut déposer M_1 quasi quantitativement sans déposer M_2 . Les résultats du paragraphe plus haut permettent d'écrire [15] :

$$\text{Pour } M_1^{n1+}: x \geq 0.99 \text{ correspond à } E_{el} \leq E_0^{1'} - \frac{0.118}{n_1}$$

Pour $M_2^{n_2^+}$: $x \leq 0.01$ correspond à $E_{el} \geq E_0^{2'} + \frac{0.118}{n_2}$

Ainsi, pour réaliser une séparation de M_1 mieux qu'à 1 % près, on choisit un potentiel d'électrolyse E_{el} vérifiant [15] :

$$E_0^{2'} + \frac{0.118}{n_2} \leq E_{el} \leq E_0^{1'} - \frac{0.118}{n_1}$$

Dans le cas général, cette séparation n'est possible que si :

$$|E_0^{1'} - E_0^{2'}| \geq 0.118(n_1^{-1} + n_2^{-1})$$

Par exemple pour deux cations divalents, l'écart entre les deux potentiels apparents devra excéder 118 mV. En ne disposant pas de cet écart, il faut envisager de modifier le milieu (action du pH, du complexant, de la nature du solvant, etc.).

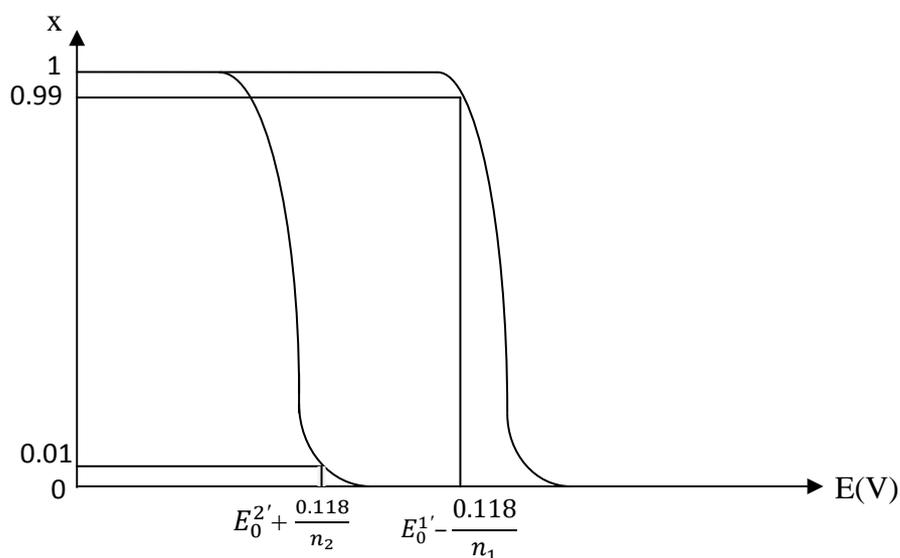
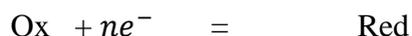


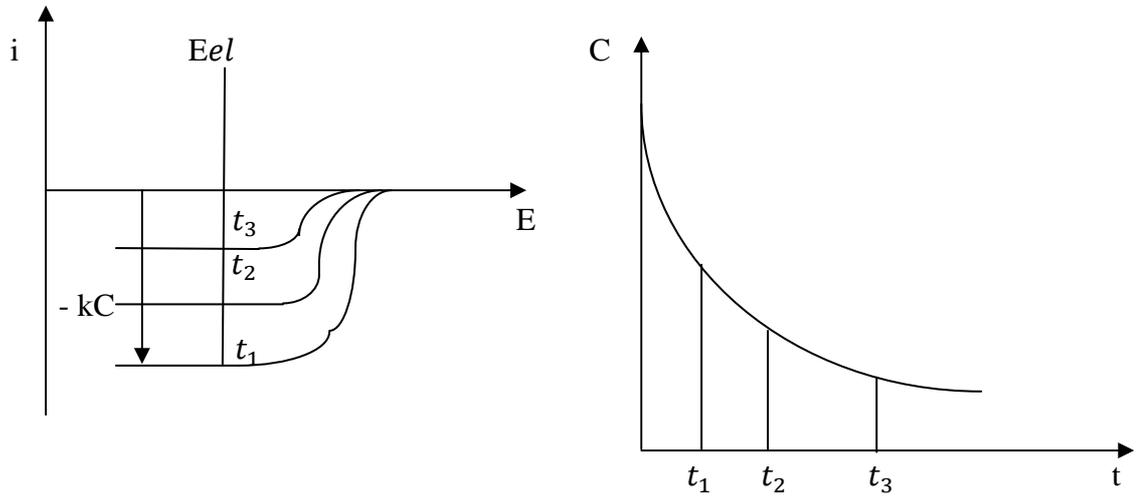
Figure 15 : Choix du potentiel d'électrolyse permettant de séparer M_1 et M_2 à 1% près sur électrode de mercure

V.4. Durée de l'électrolyse

Considérons une réaction électrochimique très générale :



Et supposons qu'à l'instant initial, seul Ox soit présent en solution (N_o mole) à la concentration C_o dans le volume V de solution ($N_o = V \cdot C_o$). Du fait de l'électrolyse au potentiel E_{el} choisi comme vu précédemment, Ox se transforme en Red. Son nombre de moles N et sa concentration C diminuent avec le temps [15].



**Décroissance de la hauteur
de vague de réduction**

**concentration de l'espèce réduite
au cours du temps**

**Figure 16 : Décroissance de la hauteur de la vague de réduction
de l'espèce réduite au cours du temps**

L'intensité i qui circule dans le circuit est proportionnelle au nombre de moles Ox réduites par seconde :

$$i = nF \frac{dN}{dt} = nFV \frac{dC}{dt}$$

La solution est agitée et on détermine la vague de réduction de Ox à une hauteur proportionnelle à sa concentration [15], soit :

$$i = -kC$$

Avec : $k = n F A m_0$

A : aire de l'électrode

m_0 : constante de vitesse de transfert de masse (homogène à une vitesse).

$$-kC = nFV \frac{dC}{dt} \quad \text{ou} \quad -n F A m_0 C = nFV \frac{dC}{dt}$$

$$C = C_0 \exp\left[-\frac{Am_0}{V} t\right] = C_0 \exp[-pt]$$

La concentration décroît exponentiellement dans le temps (figure précédente) ; p est appelée : constante de cellule et a pour expression [15] :

$$p = \frac{Am_0}{V}$$

i étant proportionnel à C décroît également exponentiellement.

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré comment on pouvait choisir le potentiel compatible avec une électrolyse quantitative à 0,1 % près. Nous calculons ici le temps nécessaire pour atteindre cette limite à 0,1 % près.

On peut déterminer le temps nécessaire pour transformer une fraction donnée de l'espèce électrolysée:

$$-\frac{P}{2.3}t = \log \frac{C}{C_0}$$

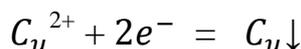
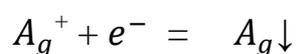
Quand on transforme 99,9%, $C/C_0 = 10^{-3}$ et $t = 6,9 / p$, on remarque que ce temps est indépendant de la concentration initiale C_0 et qu'il varie en raison inverse de p . On a donc intérêt à augmenter la surface d'électrode par unité de volume de solution et aussi m_0 par une agitation plus énergique. Donnons un ordre de grandeur, avec une agitation efficace, on peut obtenir $m_0 = 10^{-2} \text{cms}^{-1}$. Si on prend $A (\text{cm}^2) \approx V (\text{cm}^3)$, p est alors de l'ordre de 10^{-2}s^{-1} . Pour électrolyser 99.9% du composé, il faut 960 s soit 12 min environ. La durée classique est plutôt de 30 à 60 min, bien que dans certains cas, avec des cellules conçues, le rapport de l'aire de l'électrode par rapport au volume de la cellule soit très grand [15].

V.5. ÉLECTROLYSE A INTENSITE IMPOSÉE

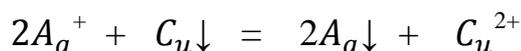
Il est plus simple d'imposer une intensité constante qu'un potentiel constant. Au cours de l'électrolyse, les concentrations des espèces transformées diminuent et les vagues correspondantes sur les courbes intensité-potentiel ont des hauteurs décroissantes. Si on opère à intensité constante, seule une fraction de cette intensité alimente la réaction intéressante et cette fraction diminue d'ailleurs dans le temps. Prenons l'exemple d'une solution diluée de Ag^+ dans Cu^{2+} concentré.

En opérant à intensité constante I ,

On a :

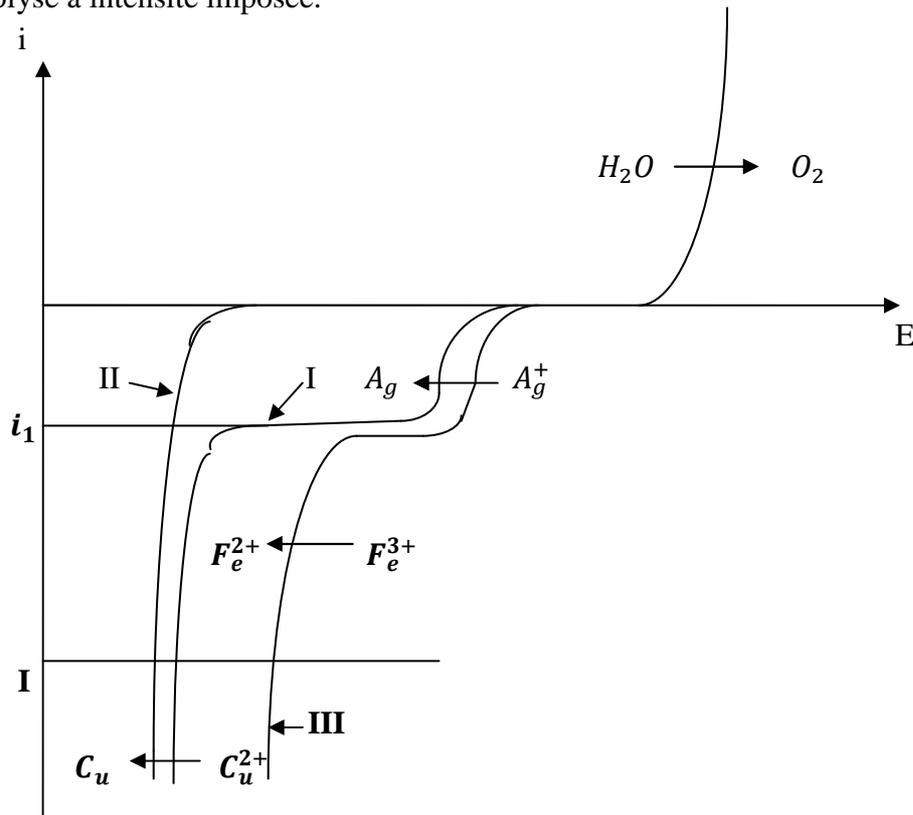


Mais, le cuivre déposé réagira chimiquement sur l'argent en solution selon :



Et cela jusqu'à dépôt complet de l'argent. Au-delà, le cuivre se déposera seul (courbe II figure 17). Si l'on ne prend pas la peine de détecter la fin du dépôt de l'argent par une méthode appropriée, chimique ou électrochimique (potentiométrie ou ampèrométrie), on ne pourra effectuer la séparation. L'introduction de Fe^{3+} en concentration élevée conduit à une solution donnant lieu à la courbe intensité-potentiel présentée sur la courbe III de la figure. En même temps que la réduction de Ag^+ en argent, on observera la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} , espèce soluble, et non celle de Cu^{2+} , même pour une grande intensité. Si les compartiments ne sont pas séparés, Fe^{2+} sera réoxydé à l'autre électrode. Cette manière d'opérer en introduisant un réactif supplémentaire comme Fe^{3+} revient indirectement à fixer le potentiel à l'aide d'un système auxiliaire. Ce cas met en évidence que l'électrolyse à intensité imposée est moins spécifique que l'électrolyse à potentiel constant, sauf précautions particulières.

La figure suivante montre la courbe intensité-potentiel sur microélectrode de platine pour une électrolyse à intensité imposée.



i_1 fraction de l'intensité I servant à la réaction $Ag^+ \rightarrow Ag$

I solution $Ag^+ + Cu^{2+}$, II solution Cu^{2+} , III solution $Ag^+ + Cu^{2+} + Fe^{3+}$

Figure 17 : Courbe intensité-potentiel sur microélectrode de platine

V.6. ESSAI DE RECUPERATION DES METAUX LOURDS DANS L'ECHANTILLON PAR L'ELECTROLYSE SIMPLE

V.6.1. Conditions opératoires et méthodologie

Comme signalé au chapitre précédent, plusieurs métaux se présentent à l'état de trace, du point de vue récupération dans la solution (Cr, Pd, Mn, Cu, Zn, Ag) ; par contre, certains métaux ayant des concentrations élevées comme le nickel et le fer peuvent être récupérés. L'échantillon est considéré comme un électrolyte qui contient un mélange de plusieurs sulfates des métaux.

L'utilisation de l'électrolyse à potentiel imposé est difficile parce que cela exige certaines conditions comme l'existence des électrodes propres au métal à séparer. A cet effet, la séparation se fait par une électrolyse à intensité imposée déduite par la loi de Faraday. Dans ce cas, une série de mesures a été effectuée pour déterminer les meilleures conditions nécessaires à la séparation pour que l'objectif s'oriente généralement vers l'accessibilité et la possibilité de la récupération. Pour ces motifs, les exigences imposées à l'électrolyse sont d'une part l'intensité du courant qui circule dans le circuit d'électrolyse et d'autre part des électrodes et des électrolytes. Le test et l'évaluation des dépôts cathodiques ont été

faits aux ateliers de galvanoplastie de la société CNAPMAD (Centre National de Production de Matériel Didactique) (annexe II).

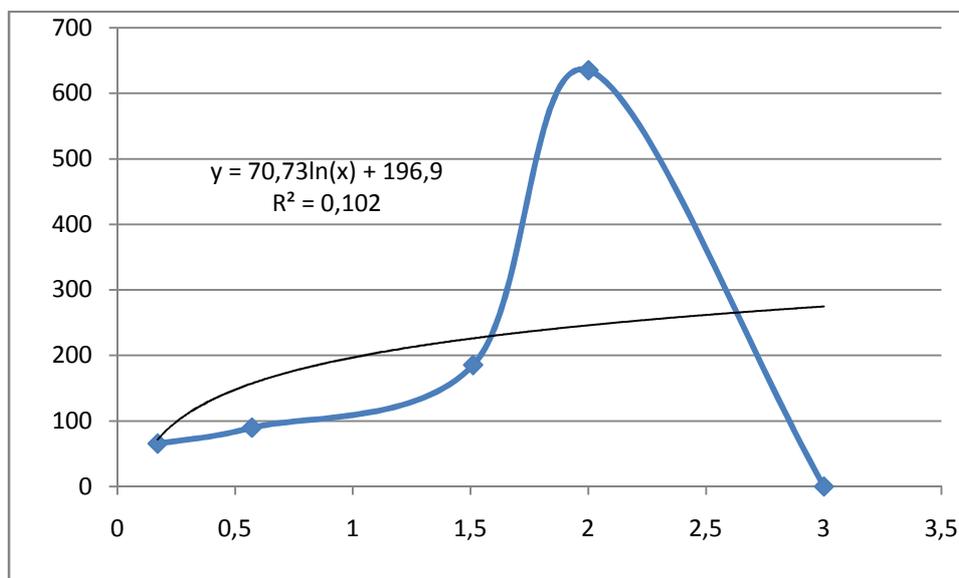
V.6. 2. Résultats

Une série de mesures a été effectuée en faisant varier l'intensité du courant pour obtenir des conditions optimales à la séparation. Le tableau suivant montre les résultats de l'électrolyse de l'échantillon 1, en utilisant des électrodes en graphite [18].

Tableau 11 : Quantité de métal déposé à la cathode après l'électrolyse

Electrodes		Potentiel E d'électrolyse imposée en V	Intensité I de l'électrolyse en A, proportionnel à E	Durée t (min) de l'électrolyse	Volume de l'échantillon en mL	Dépôt en mg sur la cathode
Anode	Cathode					
Graphite	Graphite	2	0.17	45	100	65.452
Graphite	Graphite	4.5	0,57	45	100	89.654
Graphite	Graphite	6	1.51	45	100	185.324
Graphite	Graphite	8	2	45	100	635
Graphite	Graphite	15	3	45	100	00

La figure suivante montre la condition optimale nécessaire à l'apparition des dépôts :



Abscisse : intensité du courant en A

Ordonnée : masse du dépôt à la cathode

Figure 18 : Courbe de variation de l'intensité en fonction de la quantité du dépôt

V.6. 3 Interprétations et discussions

En appliquant une différence de potentiel entre les électrodes, les cations Zn^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} se déplacent vers la cathode en captant deux électrons en provenance du circuit, en d'autres termes, ils réagissent selon une réaction de réduction et se transforment en métal (Zn, Fe, et Ni) selon la réaction suivante ($(Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}) + 2e^- = (Zn, Fe, et Ni)$), on observe ainsi un dépôt métallique sur la cathode. Parallèlement à cela, les anions sulfates se déplacent vers l'anode, où ils sont oxydés et réagissent avec l'eau de la solution pour former de l'acide sulfurique.

Nous avons observé des dépôts métalliques sur la cathode, cela nous permet d'envisager la possibilité de leur récupération. Nos résultats mettent en évidence que les quantités des dépôts métalliques à la cathode sont proportionnelles à l'intensité du courant qui circule dans le circuit d'électrolyse.

La condition optimale est obtenue pour une intensité de l'ordre de 2 A, pour une durée de 45 mn. Avec une masse de 635 mg de dépôt, le rendement expérimental est 31.54 % (Annexe II). Ceci peut être expliqué par plusieurs paramètres, à savoir : la surface et la nature de l'électrode, la valeur de l'intensité utilisée et la durée de l'électrolyse. Bref, l'apparition des dépôts exige une certaine condition.

Le travail de Crabtree et Ross sur l'électrolyse interne donne quelques appréciations sur la séparation de certains métaux, présentées dans le tableau suivant.

Tableau 12 : Séparation par électrolyse interne

Métaux déposés	Séparés de	Méthode
Bi, Ni	Autres métaux	Dépôt utilisant une anode de Pb
Co, Ni	Cd, Sb, Bi, Cu, Pb	Dépôt électrolytique sur électrode de Pt, utilisant une anode de Zn
In	Zn, Fe, Ni, Cr	Dépôt électrolytique sur électrode de Pt, utilisant une anode de Zn
Mo, Re	Autres métaux	Dépôt électrolytique sur électrode de Pt, utilisant une anode de Zn, en milieu EDTA
Se, Te	Autres métaux	Dépôt électrolytique sur électrode de Pt recouverte de Ni, utilisant une anode de Zn
Ag, Bi, Cu, Cd, Pb, Sb	Autres métaux	Etude de séparation par électrolyse interne avec des anodes variées dans des milieux contenant différents agents complexant.

Source : Séparation électrolytique [15]

V.7. CONCLUSION DU CHAPITRE V

L'utilisation de l'électrolyse en tant que procédé de séparation est assez courante. La technique est simple et ne dépense pas beaucoup d'énergie. Elle permet la réduction des cations métalliques transformant en métal à la cathode. Cependant, le taux de récupération des métaux est dépendant de la concentration en ions métalliques de l'électrolyte à électrolyser. Malgré l'existence des impuretés comme le fer et le zinc dans le dépôt de nickel obtenus, nous avons démontré que les expériences confirment la possibilité de la récupération, avec un rendement de 31,5%.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre VI : ESSAI DE RECUPERATION DES METAUX LOURDS PAR LA TECHNIQUE DE PRECIPITATION

VI.1. GENERALITES

Les techniques de précipitation sont des technologies utilisées pour la séparation et / ou la récupération des métaux lourds. La méthode la plus couramment utilisée pour enlever les métaux dans des solutions aqueuses consiste à les précipiter, soit sous forme de carbonate, soit sous forme d'hydroxyde, soit sous forme de sulfure. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques, tels que la chaux CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le $\text{Mg}(\text{OH})_2$, le $\text{Na}(\text{OH})$ et le $\text{NH}_4(\text{OH})$. Dans l'étude des précipitations des métaux, plusieurs paramètres doivent être pris en compte comme la solubilité, le produit de solubilité, ainsi que le pH et la température de la solution à étudier. Dans la présente étude, on procède à la séparation et / ou à la récupération des métaux lourds par la technique de précipitation sous forme d'hydroxydes en utilisant également de l'hydroxyde de sodium par sa simplicité relative et son faible coût en produits. Cependant, les métaux solubles se séparent et se concentrent sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. La figure suivante résume le principe simplifié de la récupération des métaux dans les effluents par la technique de précipitation.

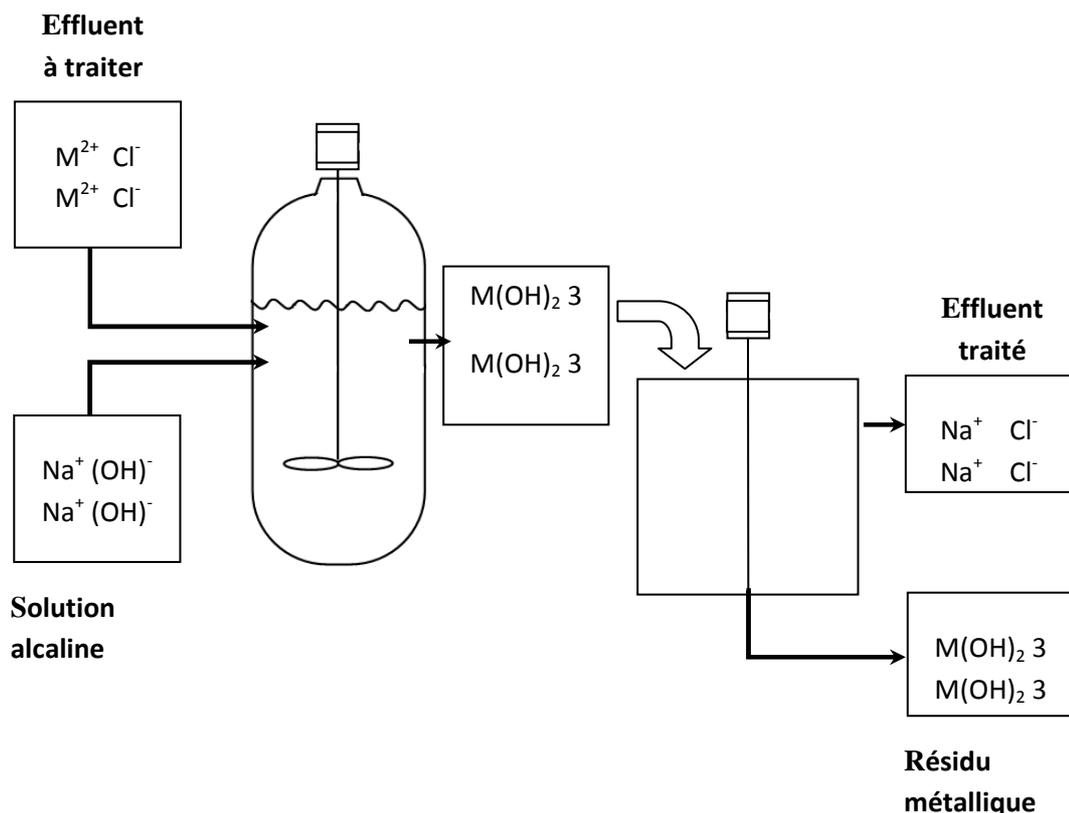


Figure 19 : Schéma simplifié du principe de récupération des métaux par la technique de précipitation

VI.2. NOTION DE PRECIPITATION

VI.2.1. solubilité

La solubilité molaire d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution [19]. En réalité, elle s'exprime en mol. L^{-1} .

La solubilité d'un corps dépend de nombreux paramètres, notamment de la température (elle augmente généralement avec la température), mais aussi de la forme sous laquelle le corps est cristallisé. Elle peut varier grandement avec le pH. La précipitation est une conséquence particulière de la faible solubilité d'un corps. Ce phénomène consiste en l'apparition d'une phase solide dans une phase liquide, soit parce que les conditions de la phase liquide ont changé, soit en raison de la formation d'un nouveau corps peu soluble [19].

Pour la réaction suivante on désigne par x le nombre de mole du solide ionique $M_qX_n(s)$ initial :

	$M_qX_n(s)$	=	qM^{n+}	+	nX^{q-}
Initialement	x mol		0		0
Après dissolution	$(x - s)$ mol		$q.s$ mol		$n.s$ mol

Les concentrations molaires des ions s'écrivent : $[M^{n+}] = q \cdot s$ et $[X^{q-}] = n \cdot s$

Le produit de solubilité s'écrit alors :

$$K_s = (q \cdot s)^q \cdot (n \cdot s)^n$$

On obtient :

$$s^{n+q} = \frac{K_s}{n^n \cdot q^q}$$

Donc, pour :

- $s > 10 \text{ g} \cdot L^{-1}$, le composé est soluble,
- $s < 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$, le composé est insoluble,
- $1 \text{ g} \cdot L^{-1} < s < 10 \text{ g} \cdot L^{-1}$, le composé est peu soluble[20].

Le tableau suivant regroupe les différents types de composés solubles et peu solubles.

Tableau 13 : Sels solubles et peu solubles

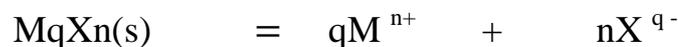
Anions \ Cations		Cations																
		NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Su ²⁺	Pb ²⁺
Acétate	CH ₃ COO ⁻	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○	●	—	○
Nitrate	NO ₃ ⁻	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Chlorure	Cl ⁻	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	●
Bromure	Br ⁻	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●	○	●
Iodure	I ⁻	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○	●	●	○	●
Sulfate	SO ₄ ²⁻	○	○	○	○	○	●	●	○	○	○	○	○	○	—	○	○	●
Sulfite	SO ₃ ²⁻	○	○	○	○	●	●	●	—	—	●	—	—	●	—	●	—	●
Sulfure	S ²⁻	○	○	○	○	—	—	—	—	●	●	—	●	●	●	●	●	●
Carbonate	CO ₃ ²⁻	○	●	○	○	●	●	●	—	—	●	—	●	●	—	●	—	●
Hydroxyde	OH ⁻	○	○	○	○	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	—	●	●
Phosphate	PO ₄ ³⁻	○	○	○	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—	●
Chromate	CrO ₄ ²⁻	○	○	○	○	○	○	●	—	—	—	●	●	●	—	●	—	●

○ = soluble ● = insoluble (peu soluble) — = n'existe pas ou se décompose dans l'eau

Source : Wolbers, R. et al. (2000) Notion de solubilité et d'insolubilité [19]

VI.2.2. Produit de solubilité

Considérons la réaction suivante :



(1) Dissolution et (2) précipitations

Mⁿ⁺ est un ion chargé positivement de charge + n, X^{q-} est un anion ; il est échangé entre le cation et le solide. En se référant à la réaction précédente, il est facile de prouver que le produit de solubilité K_s du solide M_qX_n (s) correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide [19] :



$$\text{Soit : } K_s = [X^{q-}]^n \cdot [M^{n+}]^q$$

Les produits de solubilité sont des nombres sans dimension, ce sont des valeurs faibles, souvent exprimés sous la forme 10^{-x} , cela signifie l'emploi fréquent du pKs.

Tel que :

$$pKs = - \log Ks \quad \text{donc} \quad Ks = 10^{-pKs}$$

Pour utiliser le modèle du produit de solubilité, des solutions trop concentrées sont déconseillées ; dans le cas contraire, il faut remplacer les concentrations molaires par les activités des ions. Des données concernant la solubilité des hydroxydes métalliques, en fonction de la température et de la pression dans l'eau, ont été étudiées par Wolbers, R. et al. (2000) [19] et sont représentées dans le tableau suivant.

Tableau 14 : Produits de solubilité des principaux composés associés aux métaux de transition dans l'eau à 25°C.

Métal	Composé	formule	pKs = - log Ks
Aluminium	hydroxyde d'aluminium	Al(OH) ₃	310 ⁻³⁴
Cadmium	hydroxyde de cadmium	Cd(OH) ₂	4,510 ⁻¹⁵
Cobalt(II)	hydroxyde de cobalt(II)	Co(OH) ₂	1310 ⁻¹⁵
Cuivre(II)	hydroxyde de cuivre(II)	Cu(OH) ₂	4,810 ⁻²⁰
Fer(II)	hydroxyde de fer(II)	Fe(OH) ₂	4,110 ⁻¹⁵
Nickel	hydroxyde de nickel	Ni(OH) ₂	610 ⁻¹⁶
Plomb	hydroxyde de plomb PbO(s) + H ₂ O = Pb ²⁺ + 2OH ⁻	PbO rouge	510 ⁻¹⁶
Zinc	hydroxyde de zinc	Zn(OH) ₂ amorphe	3,010 ⁻¹⁶

Source : Wolbers, R. et al. (2000) Notion de solubilité et d'insolubilité [19]

VI.2.3. Condition de précipitation

VI.2.3.1. Généralités

Considérons une solution de concentration C_i en ions métalliques M^{n+} , dans laquelle on ajoute progressivement l'anion X^{q-} .

On distingue deux cas :

- Dans un premier temps, la solution reste limpide, il n'y a pas de précipité, la solution n'est donc pas saturée. Ceci démontre que $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n < K_S$, c'est la condition de non précipitation [19].
- Dans le deuxième, la solution est saturée, il y a existence d'un précipité [19].

$$[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n \geq K_S$$

VI.2.3.2. Domaine d'existence de précipité

Dans le cas de l'apparition d'un précipité,

Soit $[M^{n+}] = C_i$ (à la dilution près, mais celle-ci est très faible)

On a :

$$C_i^q \cdot [X^{q-}]^n = K_S \text{ ou } [X^{q-}]_{lim}^n = \frac{K_S}{C_i^q}$$

En passant aux logarithmes :

$$-n \log[X^{q-}]_{lim} = -\log K_S + q \log C_i$$

On pose : $pX_{lim} = -\log[X^{q-}]_{lim}$ et on obtient : $pX_{lim} = \frac{1}{n} (pK_S + q \log C_i)$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient alors simplement le long d'un axe croissant en pX , tel que : $pX = -\log[X^{q-}]$, ou en fonction du pH de la solution, tel que : $pH + pOH = 14$; dans ce cas, il est de toute évidence que le pH joue le rôle le plus important sur la formation de précipité [19].

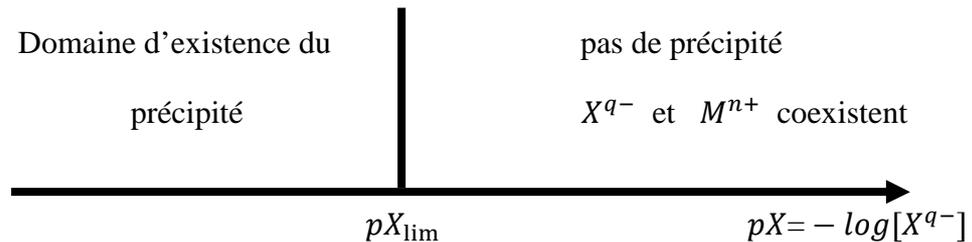


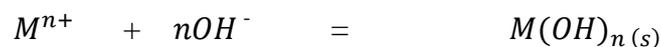
Figure 20 : Diagramme d'existence de précipité

VI.3. MODELE DE SEPARATION ET DE RECUPERATION DES METAUX PAR LA TECHNIQUE DE PRECIPITATION

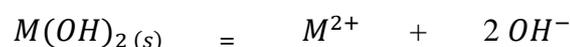
VI.3.1. Considération théorique

Considérons l'étude de la précipitation d'hydroxyde de métal M divalent $M(OH)_2$ en fonction du pH pour une solution de concentration initiale en ions M^{2+} ; $C = [M^{2+}] = a$ mol L^{-1} et $K_S (M(OH)_2(s)) = b$

La réaction de formation de l'hydroxyde du métal s'écrit :



Pour $n = 2$;



La condition de précipitation est définie si :

$$[M^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \geq K_s (M(OH)_2(s))$$

Cependant, la concentration en ions du métal est voisine de C (la dilution est faible).

$$C \cdot [OH^-]_{lim}^2 \geq K_s (M(OH)_2(s))$$

Le précipité commence à apparaître pour :

$$pK_s (M(OH)_2(s)) = -\log C - 2 \cdot \log [OH^-]_{lim}$$

Soit : $pH + pOH = 14$

Alors ; $(pOH)_{lim} = \frac{1}{2}(pK_s + \log C)$

Le diagramme d'existence de précipité est représenté comme suit :

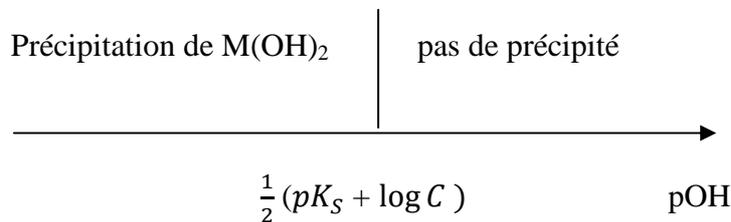


Figure 21 : Domaine d'existence de précipité de M(OH)₂ en fonction de pOH :

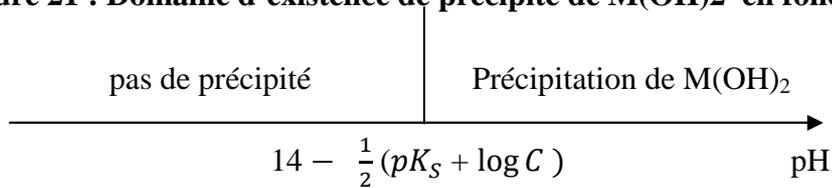


Figure 22 : Domaine d'existence de précipité de M(OH)₂ en fonction de pH :

$$pH \geq 14 - \frac{1}{2}(pK_s + \log C)$$

VI.3.2. Conditions d'opérations

VI.3.2.1. Concentration des métaux dans l'échantillon

L'échantillon qui va être analysé contient un mélange de sulfate de métaux dissous, les concentrations des métaux lourds comme déjà indiquées dans le chapitre précédent, varient très largement.

Tableau 15 : Concentration des ions métalliques en mol . L-1 dans l'échantillon 1

Métal	Cr	Mn	Zn	Pb	Ni	Cu	Fe	Cd
Concentration en mol . L ⁻¹	0,810 ⁻³	3,1610 ⁻³	0,7510 ⁻³	0,3210 ⁻³	71810 ⁻³	1,2910 ⁻³	3,610 ⁻³	0,210 ⁻³
Concentration en g . L ⁻¹	19,610 ⁻³	79,110 ⁻³	22,510 ⁻³	26,410 ⁻³	2013010 ⁻³	37,510 ⁻³	94,110 ⁻³	1010 ⁻³

L'échantillon contient une énorme quantité de nickel, puis une quantité moyenne de fer, de zinc et de cuivre ainsi que des métaux annexes en quantité non négligeable (Chrome, Manganèse, Plomb et Cadmium).

Rappelons que l'objectif de cette étude renforce la détermination des méthodes et des conditions opératoires favorables, en vue de la précipitation des métaux dissous (sels métalliques qui proviennent de la dissolution des métaux dans un milieu acide) présents dans les effluents qui peuvent être récupérables, l'essentiel s'oriente soit vers l'enlèvement des métaux à forte concentration pour des points de vue industriels, soit vers l'élimination des métaux à faible concentration qui peuvent être nuisibles sur le plan environnemental.

La réaction mise en jeu au cours d'une précipitation peut s'écrire comme suit :



VI.3.2.2. Données cinétiques pour quelques hydroxydes métalliques de l'échantillon

Le tableau suivant illustre les produits de solubilité de quelques hydroxydes de l'échantillon.

Tableau 16 : Produits de solubilités de quelques hydroxydes métalliques

Hydroxydes métalliques	Mn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	PbO	Ni(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Cd(OH) ₂
K_S	2. 10 ⁻¹³	3,0. 10 ⁻¹⁶	5. 10 ⁻¹⁶	6. 10 ⁻¹⁶	4,8. 10 ⁻²⁰	4,1.10 ⁻¹⁵	4,5.10 ⁻¹⁵
$pK_S = -\log K_S$	12,69	15,7-16,9	15,30	15,22	16,30	14,38	14,34

Source : Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels [20]

VI.3.2.3. Ordres de précipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon

L'ordre de précipitation des hydroxydes métalliques dépend non seulement des équilibres thermodynamiques, mais également des données cinétiques. Celles-ci sont très variables selon les conditions (la concentration des différents métaux en solution, la température, le pH de la solution, ...). Compte tenu des relations des données thermodynamiques et cinétiques décrites dans les paragraphes précédents telles que : $pH + pOH = 14$ et $(pOH)_{lim} = \frac{1}{2}(pK_S + \log C)$, le tableau suivant indique les valeurs de pH pour la précipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon.

Tableau 17 : Valeur minimale de pH où existe la précipitation d'un hydroxyde métallique

Hydroxydes métalliques	Mn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	PbO	Ni(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Cd(OH) ₂
K_S	$2 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-20}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$	$4,5 \cdot 10^{-15}$
$pK_S = -\log K_S$	12,69	15,7	15,30	15,22	16,30	14,38	14,34
$\log C$	-2,506	-3,124	-3,494	-0,146	-2,864	-2,443	-3,691
pOH	5,092	6,288	5,903	7,537	6,718	5,968	5,324
pH minimal de précipitation	8,907	7,712	8,097	6,463	7,282	8,032	8,676

Le pH de précipitation des hydroxydes métalliques varie de 6,47 à 8,907. La figure suivante affiche les intervalles de précipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon :

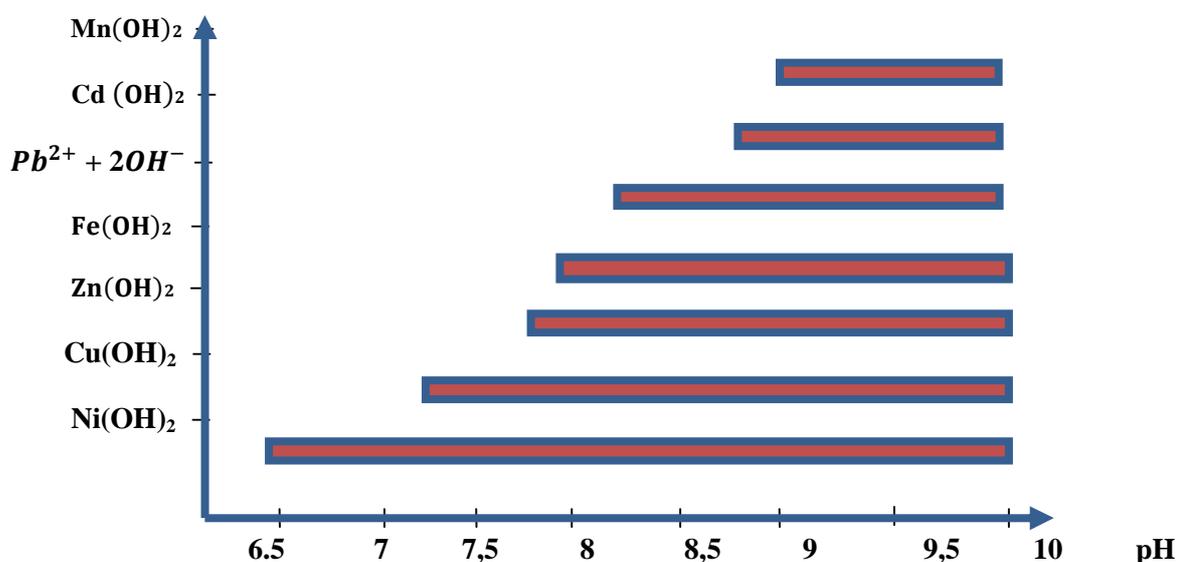


Figure 23 : Courbe d'intervalles de pH pour la précipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon

VI.3.2.4. Méthodologie et résultats

Deux procédés sont employés dans la précipitation :

- Le premier en se plaçant à un pH élevé constant et en précipitant sélectivement les métaux au cours du temps suivant la solubilité de l'ion hydroxyde,
- Le deuxième avec variation du pH, cela correspond à une variation de la dissociation de l'hydroxyde de sodium suivant le pH et donc à une limitation par les ions OH^- . Les métaux précipitent alors suivant l'ordre des constantes des réactions.

Cependant, la précipitation sous forme d'hydroxyde est réalisée en testant plusieurs paliers de pH, en fonction du débit de NaOH, de façon à trouver des conditions optimales pour précipiter sélectivement le nickel, le cuivre, le zinc et le fer (l'ajustement du pH pour chaque intervalle d'étude s'effectue d'une manière un peu analogue à un dosage acido-basique, pour cela, on procède à la détermination graphique (Courbe du pH de la solution en fonction du volume de base ajouté) des pH correspondant au volume de NaOH de normalité 1N, utilisé pour précipiter l'hydroxyde métallique correspondant).

L'analyse a été faite dans le laboratoire de traitement de l'eau du Centre National de Recherche sur l'Environnement (CNRE) (annexe III). La durée de l'expérience semble nous poser des incertitudes parce que, d'une part, le débit de NaOH étant faible de l'ordre de 0.5 à 0.75 mL par minute, or la quantité de certains métaux de l'échantillon est importante, d'autre part, à cause de l'insuffisance des informations cinétiques et thermodynamiques (vitesse des réactions, tailles des particules, densité, ...) qui influent sur la formation du précipité.

- En opérant avec la première technique, c'est-à-dire en se plaçant à un pH élevé de l'ordre de 13, tous les hydroxydes métalliques de l'échantillon précipitent. Le pH et la quantité de soude ajoutée sont notés, lorsque l'expérience est terminée, le tout est filtré sur Büchner, le solide récupéré est séché puis pesé. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau 18 : Masse des précipités obtenus par la première méthode

essai	1	2	3
Masse du précipité(g)	7,45	8,23	8,51

Après plusieurs essais, on récupère 8,063g du mélange d'hydroxydes métalliques contenant $12,234 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de nickel. Ceci correspond à un rendement de 59,70 % (Annexe III) ; Les volumes de NaOH nécessaire à la précipitation des hydroxydes métalliques sont indiqués dans le tableau suivant.

Tableau 19 : Volume minimal de N_aOH (mL) nécessaire à la précipitation d'un hydroxyde métallique dans 30mL d'échantillon.

Hydroxydes métalliques précipités	Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂	Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂	Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Fe(OH) ₂	Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Fe(OH) ₂ Mn(OH) ₂	Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Fe(OH) ₂ Mn(OH) ₂ PbO	Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Fe(OH) ₂ Mn(OH) ₂ PbO Cd(OH) ₂
Volume de NaOH(mL) nécessaire à la précipitation	5,410	18,531	20,310	21,215	33,721	38,014	39,521

- Dans le cas du deuxième procédé, entre le pH initial et le pH, où l'hydroxyde de cuivre apparaît, l'hydroxyde de Nickel précipite seul. Il est indiqué, à ce propos qu'à ce pH (pH = 7,24 correspondant à 0,012 mol. L⁻¹ de [Ni²⁺] restant dans la solution) 95% de nickel se précipitent sous forme d'hydroxyde et 51.73% de NaOH servent à cette opération. Une fois le précipité obtenu, on procède à une filtration. Les résultats de la précipitation sélective de l'hydroxyde de nickel, après plusieurs essais, sont illustrés dans le tableau suivant.

Tableau 20 : Masse du précipité d'hydroxyde de nickel par le deuxième procédé

essai	1	2	3
Masse de Ni(OH)₂ (g)	3,215	3,604	3,670

Après plusieurs essais et filtrations, on récupère 3,486g d'hydroxyde de nickel dans 30mL de l'échantillon contenant 4,61 g . L⁻¹ de nickel,

Bien entendu, on peut admettre schématiquement le processus de disparition des métaux en fonction des pH de précipitation. La précipitation est limitée par l'inexistence des métaux dissous, pour que les concentrations des métaux dans la solution soient inférieures à la limite de solubilité.

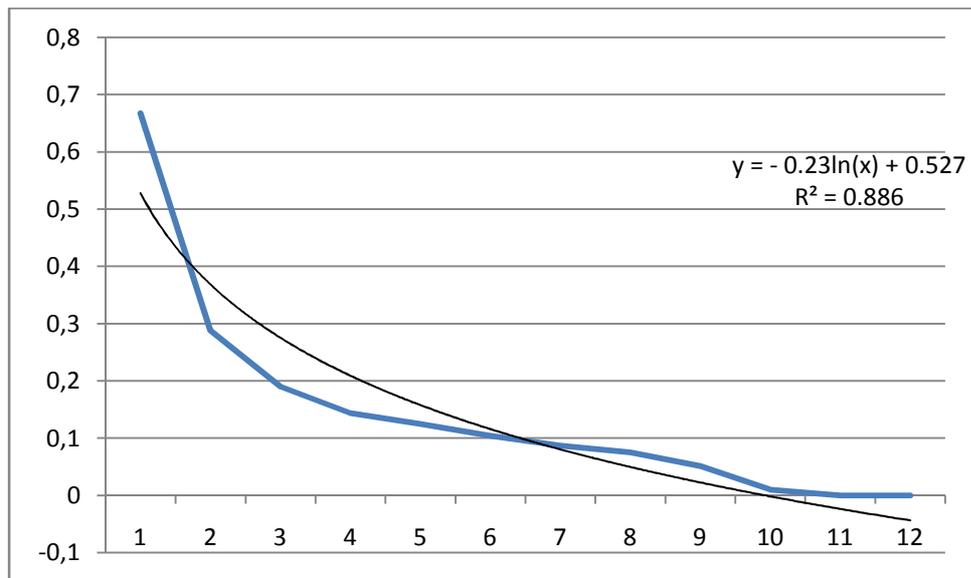


Figure 24 : Courbe de disparition des ions Ni²⁺ en fonction du pH

VI.3.2.5. Interprétations et discussions

En général, l'existence de précipitation dépend de plusieurs paramètres comme la Température, la solubilité ainsi que le pH du milieu. Les cinétiques de précipitation des hydroxydes étant rapides (produit de solubilité moyenne), lorsque le débit de NaOH augmente. On constate une augmentation des vitesses de disparition des métaux. Outre la dépendance de la cinétique avec le débit de NaOH, il faut noter également celle du pH qui influe sur la répartition des espèces hydroxydes dissoutes en solution. Le tableau précédent qui indique le résultat de l'analyse démontre que plus le pH est élevé plus les cinétiques sont rapides. Le pH de précipitation des métaux varie entre 6,47 à 8,907, l'hydroxyde du nickel précipite en premier, puis le cuivre, le pH de précipitation du fer et celui plomb sont voisins, le dernier métal qui précipite est le manganèse. La formation des précipités ainsi que la durée de l'opération sont proportionnelles au débit de NaOH.

Dans le cas du premier procédé, à pH élevé, on observe l'existence d'une forte quantité d'hydroxyde de Nickel de couleur blanche dans le mélange d'hydroxyde métallique obtenu, en passant de pH 5,47 à 7,28. Le nickel est le premier métal qui précipiter, 51 % de NaOH sert pour cette opération. Et entre 5,47 à 7,71, le nickel, le cuivre et une partie de zinc et du fer sont également entraînés à la précipitation, 72,39 % de Na(OH) est nécessaire pour cette opération.

Le rendement expérimental est de l'ordre de 60%, cela signifie une efficacité moyenne de la récupération, ceci est dû aux influences de plusieurs paramètres, à savoir : la nature du papier filtre à utiliser de porosité élevé.

Dans le cas du deuxième procédé, la récupération sélective du nickel semble possible dans la mesure où le cuivre, le zinc, et le fer ne commencent à précipiter que lorsque la totalité du nickel a disparu. La courbe de disparition des métaux en fonction du pH montre que presque la totalité du nickel dans l'échantillon a disparu ou entre dans la formation du précipité au voisinage du pH égal à 7,5. Le travail de S. Foucher et al. sur l'étude de la précipitation des certains métaux contenus dans des solutions complexes [21] confirme que certains métaux comme le cobalt et le nickel,

malgré des constantes thermodynamiques favorables, ne précipitent qu'à des pH supérieurs à 6. Dans le présent cas, la récupération du nickel seul sous forme d'hydroxyde est réalisée par la deuxième méthode pour un pH limité à 7,282.

VI.4. CONCLUSION DU CHAPITRE VI

Le but de ces expériences est ainsi de déterminer des conditions optimales pour obtenir un maximum d'efficacité. Malgré le rendement moyen de la récupération de l'ordre de 59,70 % contenant $12,234 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de nickel, les expériences confirment la possibilité de récupération des métaux par formation des hydroxydes métalliques à pH élevé, cela nécessite également une quantité élevée de soude. La récupération sélective du nickel s'effectue par le deuxième procédé. Les résultats de l'analyse ont permis de mettre en évidence la récupération des métaux présents dans les effluents aqueux sous forme de précipité.

Chapitre VII : ETUDES COMPARATIVES DES PROCÉDES

Diverses technologies sont utilisées pour la séparation et / ou la récupération des métaux dans des solutions aqueuses, telles que le procédé d'extraction liquide-liquide, la voie électrolytique et la technique de précipitation. Le tableau suivant résume les principes de base ainsi que les avantages et les inconvénients pour chaque procédé.

Tableau 21 : Tableau comparatif entre le procédé d'extraction liquide-liquide, le procédé électrolytique et la technique de précipitation

Procédés	Extraction liquide liquide	Electrolyse	Précipitation
Principes	<p>C'est une opération qui permet d'extraire un ou plusieurs solutés d'un liquide inerte par un autre liquide souvent organique connu comme solvant ; L'opération de séparation liquide se fait suivant les trois étapes suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> . une phase d'extraction du soluté de la solution de lixiviation est mise en contact avec une solution organique non miscible qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le coefficient de distribution (égal au rapport des concentrations dans chacune des phases) caractérise l'affinité du solvant et du soluté ; . une phase de lavage par reflux du solvant pour laver le solvant de diverses impuretés ; . une phase de réextraction du soluté à l'aide d'un réactif chimique (pour l'extraire par précipitation ou complexation) ou par évaporation (cristallisation). Le solvant épuisé en soluté est alors recyclé, après 	<p>Technique qui consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes conduisant à des réactions d'oxydation et de réduction irréversible. La réaction de réduction entraîne le dépôt du métal désiré à la cathode. La cellule d'électrolyse est composée d'une solution d'électrolyte dans laquelle plongent deux électrodes (cathode et anode) entre lesquelles circule le courant électrique. Les réactions électrochimiques obéissent à des phénomènes de transfert et à des processus faradiques qui influent sur la formation du dépôt.</p> $M_{th} = AIt / nF$ <p>L'électrolyse est un processus complexe faisant intervenir de nombreux paramètres qui interviennent sur la formation du dépôt ;</p> <ul style="list-style-type: none"> . La température . La nature de la cathode et son état de surface . La densité de courant 	<p>C'est une méthode qui consiste à précipiter les métaux dissous dans des solutions aqueuses. Le paramètre le plus important est la solubilité : qui est la concentration en métal présent sous toutes formes dans la solution, qui dépend fortement du pH. Or, le pH de précipitation de tous les métaux ne coïncide pas, il faut donc rechercher une zone optimale de pH réactionnel qui peut évoluer de 7 à 10.</p> <p>Précipitation sous forme d'hydroxyde</p> $M^{n+} + nOH = M(OH)_n(s)$ <p>Le produit de solubilité est défini par</p> $K = [M^{n+}] \cdot [OH^-]^n$ <p>Les facteurs influant sur le processus de précipitation ;</p> <ul style="list-style-type: none"> . Le choix du réactif . La formation possible d'ion complexe. . Le degré de la valence du métal. . La température ; le produit de solubilité dépend en effet de la

	purification si nécessaire.	<p>. La concentration en métal à déposer</p> <p>. La présence d'impuretés</p>	température qui influe aussi sur la cinétique de la réaction (loi de La CHATELIER)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> . Extraction des métaux . Permet la récupération de 95 à 98 % de l'acide utilisé (solvant) . Séparation des produits pharmaceutiques 	<ul style="list-style-type: none"> . Extraction des métaux dissous . Coût d'exploitation faible . Peu consommatrice d'énergie . Permet de réduire la quantité de réactifs de précipitation de la station physico-chimique . Réduction du volume de boues formées. . Produit séparé sous forme des métaux . Procédé sélectif 	<ul style="list-style-type: none"> . Transformation des métaux lourds en composés insolubles . Elimination de certains anions (phosphates, sulfates, ...)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> . Souvent accompagnée avec d'autres procédés (distillation, évaporation, précipitation,...) . Quantité de solvant utilisée élevée 	<ul style="list-style-type: none"> . présence de sels . concentration en métaux doit être supérieure à 0.1 g . L-1 . Remplacement périodique des cathodes . L'effluent doit avoir une conductivité suffisante, pH compris entre 6 à 8, la température doit être inférieure à 50°C 	<ul style="list-style-type: none"> . Redissolution des précipités formés . produits finis sous forme de précipité et exigence d'une autre transformation

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail avait pour objet de mettre au point l'étude bibliographique de l'extraction des métaux lourds par le procédé de séparation liquide-liquide, puis l'analyse et la valorisation des effluents issus d'une exploitation minière.

Des recherches bibliographiques nous ont permis de déterminer un procédé d'extraction susceptible de répondre à notre problème, c'est le « procédé d'extraction liquide-liquide ». Cette technique largement utilisée dans le domaine de l'hydrométallurgie s'applique aux étapes finales de purification. La technique est simple et basée sur le principe de répartition du soluté caractérisée par son coefficient de distribution dans les deux phases. A cet effet le choix du solvant est primordial et qui dépend de la solution lixivante d'alimentation, Pour la société SHERRITT (Moramanga), les produits finis sous formes de poudre d'oxyde de nickel subissent deux opérations de séparations liquide-liquide.

D'autres recherches bibliographiques ont aussi montré que, malgré la performance de ce procédé, on observe également des impuretés métalliques dans les effluents.

Par ailleurs, l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique permettant la détermination de la concentration des métaux dans les échantillons. A cet effet, l'analyse confirme la pollution de l'effluent d'une exploitation minière particulière. Il contient une quantité élevée de nickel, des métaux de concentration moyenne, comme le fer, le zinc et le cuivre ainsi que des métaux annexes en quantité non négligeable, tels que le chrome, le manganèse, le plomb et le Cadmium.

Les expériences ont montré la possibilité de récupérer certains métaux dans l'échantillon, surtout le nickel à cause de sa forte concentration. Les rendements expérimentaux confirment l'efficacité moyenne des expériences ; ceci peut être expliqué par l'insuffisance des matériels et aussi par le non maîtrise de quelques conditions expérimentales. Les expériences confirment l'efficacité de la méthode par précipitation.

En bref, traiter des effluents par récupération des métaux par voie électrolytique d'une part et par la technique de précipitation d'autre part pourrait être envisagé, dans la mesure où les conditions expérimentales sont normalement remplies.

En perspective, nous pensons travailler conjointement avec les industries minières en passant une convention entre le laboratoire de chimie minérale et chimie appliquée en vue d'un éventuel programme de recherche.

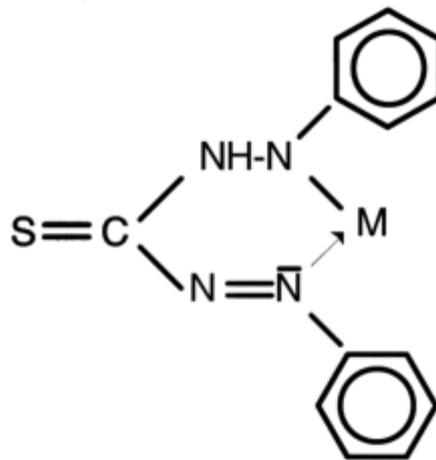
BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : <http://www.dmd.mg/> (L'exploitation minière industrielle à Madagascar)
- [2] : Claude POITERNAUD/ Séparation par distribution entre phase/ Techniques de l'ingénieur P1425
- [3] : Claudio P. Ribeiro Jr . Andrea O.S. Costa, Yluska P.B. Lopes, Frederico. Campos, Alessandro A. Ferreira .Adriane Salum. "Cobalt extraction and cobalt-nickel separation from a simulated industrial.leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier"; Journal of membrane science (24 March 20004)
- [4] : <http://www.emse.fr/-brodhag/TRAITEME/fiche9.6.htm> (Les extracteurs liquide liquide)
- [5] : Claude POITERNAUD/ Extraction Liquide liquide/ Techniques de l'ingénieur J1073
- [6] :<http://www.valeinco.nc/pages/geologie/hydrometallurgie.htm#procedé#procedé> (hydrométallurgie-- Procédé PAL)
- [7] :<http://www.valeinco.nc/pages/geologie/hydrometallurgie.htm#etapes#etapes> (hydrométallurgie-- Procédé PAL)
- [8] : http://www.techniques_ingenieur.fr/book/m2250/metallurgie-du-nickel.HTML Laurent RIZET et Pierre Emmanuel CHARPENTIER/ Métallurgie extractive/ Techniques de l'ingénieur M2 235
- [9] :http://www.sheritt.com/doc08/files/cool/abatovy/EEAmbatovy_ProcessPlentAddendum.pdf (Etude d'impact environnemental/ Ambatovy project/ Volume D : Usine de traitement)
- [10] : Jerzy Gega, Wladyslaw Walkwiak, Beradeta Gajda/ Separation of Co(II) and Nickel(II) ions by supported and hybrid liquid membranes/ Separation and Purification Technologie (2001)
- [11] : <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/specotom.pdf> (Méthodes spectrométriques d'analyses et de caractérisation / Spectrometrie d'absorption atomique)
- [12] : Maurice PINTA et G. Baudin, R. Bourdon, F. Burelli, A. Condylis, H. Hocquaux, G. Kovacsik, V. Kuhn, J. Laporte, J. Normand, C. Riandey, M.-E. Ropert, F. Rousselet, S. Ryser, F. Thuillier et I. Voinovitch/ SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE, Application à l'ANALYSE CHIMIQUE (tome I et II) / Edition MASSON ORSTOM
- [13] : Jianrong Chen, Khay Chuan Teo, "Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction ; Analytica Chimica Acta 434(2001)"
- [14] : Décret n°2003/464 du 15/04/03 Portant la classification des eaux de surface et réglementation des rejets d'effluents liquides de l'état Malgache.
- [15] : Denise BAUER, Claude COLIN et Magdaleine MACHTINGER/ Séparation Electrolytiques / Techniques de l'ingénieur P1835
- [16] : http://fr.ca.encarta.msn.com/encyclopedie_761569809/%C3%A9lectrochimie.htm (Procédé de séparation électrolytique)
- [17] : <http://fr.ca.encarta.msn.com/> (Courbe intensité potentiel)
- [18] : http://fr.ca.encarta.msn.com/encyclopedie_761552936/graphite.html (Utilisation du platine et du graphite comme électrode inattaquable)

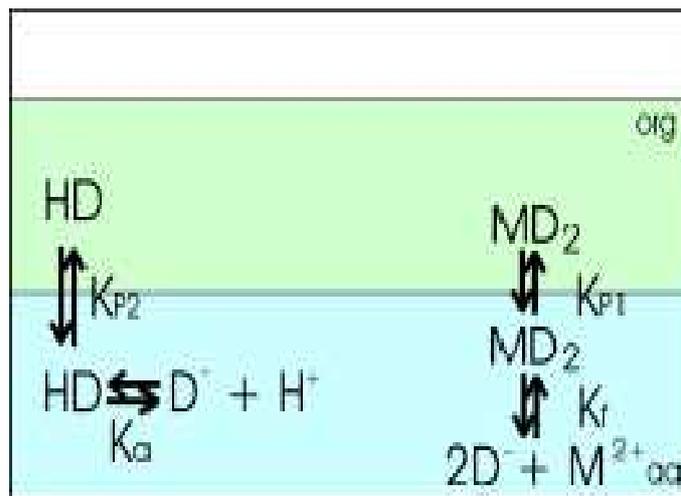
- [19]:http://epi.univ.paris1.fr/servelet/com.univ.collaboratif.utils.lecture.fichiergw?ID_FICHE=10663&OBJET=0008&ID_FICHER=40568. (Notion de solubilité et d'insolubilité)
- [20] : Pr Bruno RAZANAMPARANY / Cours Chimie minérale IIème année
- [21] : [http://www.rse.inrs.ca/art/volume 12/ v14n4_687.pdf](http://www.rse.inrs.ca/art/volume%2012/v14n4_687.pdf) (Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels)
- [22] : [http://www.brgm.fr/Rapport?code: RR.40554.FR.pdf](http://www.brgm.fr/Rapport?code:RR.40554.FR.pdf) (Etude de la précipitation de certains métaux contenus dans des solutions complexes)

ANNEXE I : Extraction des métaux par le diphénylcarbazonne (D)

1. Formule chimique du diphénylcarbazonne (D)

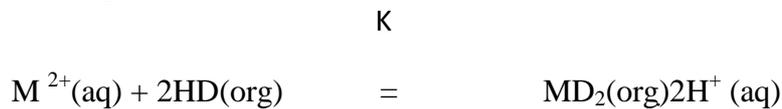


Diphénylcarbazonne D

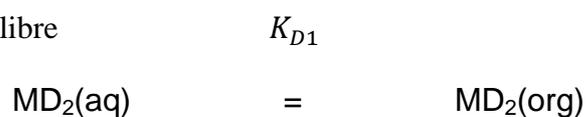


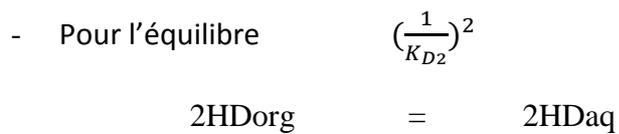
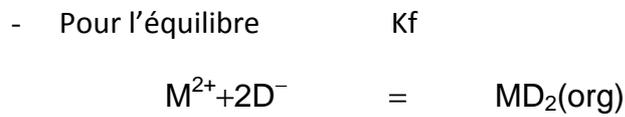
2. Détermination de la constante d'équilibre globale de la réaction

- La réaction globale est



- Pour l'équilibre





- La constante d'équilibre globale de la réaction est

$$K_{global} = \frac{K_f K_{D1} K_a^2}{k_{D2}^2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{MD}_2]}{[\text{M}^{2+}] [\text{HD}]^2}$$

$$D = \frac{K_f K_{D1} K_a^2}{k_{D2}^2} \times \frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{MD}_2]_{org}}{[\text{M}^{2+}]}$$

ANNEXE II : CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

1. Formules mathématiques

- Moyenne $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
- Variance $v = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$
- Ecart type $\delta = \sqrt{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$

2. Couleur

- **Mode opératoire :** Le matériel utilisé est un photomètre (7000se Wagtech), ajuster l'appareil à la longueur d'onde convenable à la mesure, mettre 10 ml de l'échantillon dans le tube à essai spécial pour la mesure photométrique, on introduit l'échantillon et on fait la lecture.
- **Résultats des mesures :** la couleur de l'échantillon est exprimée en **mg/L Pt**

Essais	1	2	3	\bar{x}
Couleur E ₁	4550,11	4550,76	4550,42	4550,43
Couleur E ₂	4423,05	4423,10	4423,17	4423,10

3. pH

- **Mode opératoire :** Le matériel utilisé est un pH-mètre (325WTW), mettre 50mL de l'échantillon dans un bécher, plonger ensuite l'électrode du pH-mètre dans cette solution, effectuer la lecture
- **Résultats des mesures**

Essais	1	2	3	\bar{x}
pH E ₁	5,460	5,476	5,472	5,4699
pH E ₂	5,545	5,501	5,530	5,525

4. Conductivité

- **Mode opératoire :** Le matériel utilisé est un conductimètre (TDS Wagtech), mettre 50mL de l'échantillon dans un bécher, plonger ensuite l'électrode dans cette solution, effectuer la lecture.
- **Résultats des mesures :** la conductivité de l'échantillon est exprimée en **$\mu S/cm$**

Essais	1	2	3	\bar{x}
Conductivité E ₁	6915,0	6898,7	6905,2	6906,3
Conductivité E ₂	6329,1	6334,4	6331,2	6331,5

5. Température

- **Mode opératoire :** La mesure de la température est effectuée en même temps avec la mesure du pH, le matériel utilisé donne simultanément la température et le pH
- **Résultats des mesures :** la température de l'échantillon est exprimée en °C

Essais	1	2	3	\bar{x}
Température E ₁	25,592	25,563	25,508	25,551
Temperature E ₁	25,685	25,741	25,734	25,72

6. Concentrations des métaux dans l'échantillon

- **Mode opératoire :** Les concentrations des métaux dans les échantillons sont mesurées par la spectroscopie d'absorption atomique. Le matériel utilisé est un spectromètre (Spectr AA Systems / Spectre AA-10/20)
- **Résultats des mesures :** les valeurs de concentration des métaux données par l'appareil sont exprimées en mg . L⁻¹, pour un métal M, la concentration de ce métal dans l'échantillon est $a \pm 2\delta$ où a est la valeur de concentration donnée par l'appareil et δ est la déviation standard relative RSD ou écart type δ . La limite de détection de l'appareil est LMD = 3 . RSD

Donc, la concentration d'un métal M dans l'échantillon est $a \pm \frac{2}{3}LMD$, La limite de détection en mg . L⁻¹ pour chaque élément est donnée par le tableau suivant

Métal	Mn	Cr	Fe	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb
LMD	0,118	0,027	0,031	0,016	0,118	0,052	0,023	0,04
$\frac{2}{3}LMD=2\delta$	0,078	0,018	0,012	0,010	0,078	0,034	0,015	0,026

Les concentrations des métaux dans les échantillons sont regroupées dans le tableau suivant en g . L⁻¹

Echantillon 1 :

Métal	Mn	Cr	Fe	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb
x ₁	10 ⁻³	1,7610 ⁻³	86,310 ⁻³	0,0410 ⁻³	18,68	3,9610 ⁻³	7,1710 ⁻³	0,5510 ⁻³
x ₁ +2 δ	7910 ⁻³	19,710 ⁻³	98,310 ⁻³	10,010 ⁻³	18,75	37,910 ⁻³	22,110 ⁻³	26,110 ⁻³
x ₂	1,310 ⁻³	1,6910 ⁻³	77,910 ⁻³	0,0210 ⁻³	21,45	3,2410 ⁻³	7,9510 ⁻³	0,7810 ⁻³
x ₂ +2 δ	79,310 ⁻³	19,610 ⁻³	89,910 ⁻³	10,010 ⁻³	21,52	37,210 ⁻³	22,910 ⁻³	26,710 ⁻³
\bar{x}	79,110 ⁻³	19,610 ⁻³	94,110 ⁻³	10,010 ⁻³	20,13	37,510 ⁻³	22,510 ⁻³	26,410 ⁻³

Echantillon 2 :

Métal	Mn	Cr	Fe	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb
x ₁	1,6310 ⁻³	1,2110 ⁻³	74,310 ⁻³	0,0310 ⁻³	14,06	3,9510 ⁻³	7,1810 ⁻³	0,0510 ⁻³
x ₁ +2 δ	79,610 ⁻³	19,210 ⁻³	86,310 ⁻³	10,010 ⁻³	14,13	43,910 ⁻³	22,110 ⁻³	26,010 ⁻³
x ₂	1,5810 ⁻³	1,5310 ⁻³	72,810 ⁻³	0,0210 ⁻³	14,75	3,4210 ⁻³	7,3510 ⁻³	0,0610 ⁻³
x ₂ +2 δ	79,510 ⁻³	19,510 ⁻³	84,810 ⁻³	10,010 ⁻³	14,64	37,410 ⁻³	22,310 ⁻³	26,010 ⁻³
\bar{x}	79,510 ⁻³	19,310 ⁻³	85,510 ⁻³	10,010 ⁻³	14,38	40,610 ⁻³	22,210 ⁻³	26,010 ⁻³

ANNEXE III : ELECTROLYSE

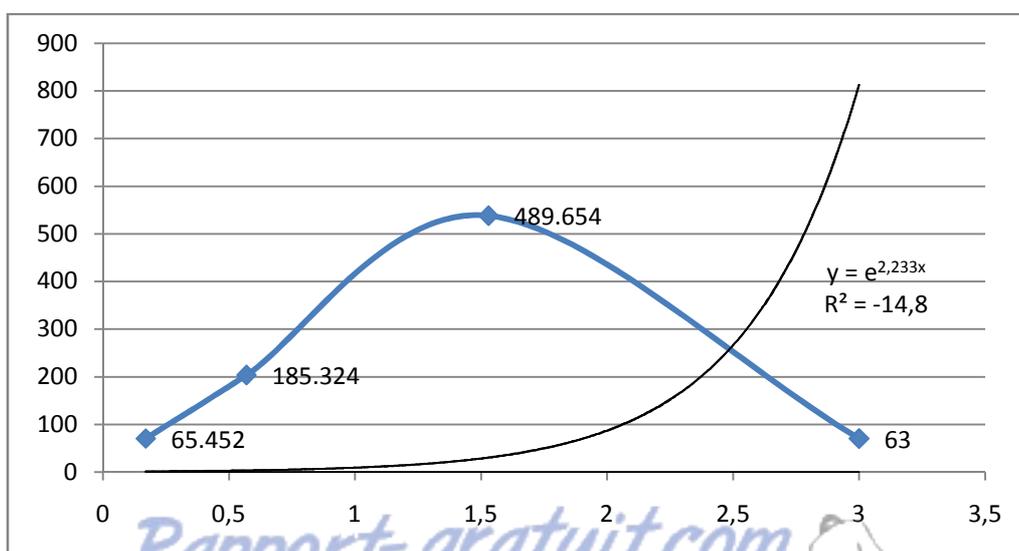
1. Détermination de la condition optimale pour la récupération des métaux dans l'échantillon 1

. **Matériels** : source de courant continue réglable (12 V, 5A), mini électrolyseur, électrodes en graphite, balance.

. **Mode opératoire** : Prendre 100 mL d'échantillon et verser dans le mini électrolyseur constitué des électrodes en graphite. Dans un premier temps, l'intensité du courant était fixée à 1.01 A, après 45 min, on arrête l'opération après avoir observé des dépôts grisâtres sur la cathode en graphite. La suite de l'opération consiste à l'augmentation et à la diminution de l'intensité pour avoir une condition optimale. L'évaluation des dépôts métalliques sur la cathode est déduite par la différence de la masse initiale et la masse finale de la cathode après l'électrolyse et est représentée par le tableau suivant.

Electrodes	Potentiel E d'électrolyse imposé en V	Intensité I de l'électrolyse en A, proportionnel à E	Durée t (min) de l'électrolyse	Volume de l'Echantillon en mL	Dépôt en mg sur la cathode
Anode Cathode					
Graphite/Graphite	2	0.17	45	100	65.452
Graphite/Graphite	4.5	0,57	45	100	89.654
Graphite/Graphite	6	1.51	45	100	185.324
Graphite/Graphite	15	3	45	100	00
Graphite/Graphite	8	2	45	100	635

2. Estimation d'une condition optimale, courbe de I en fonction de m



3. Calcul du rendement expérimental :

Le calcul du rendement expérimental se fait d'une manière simple ;

. **Initial** : l'échantillon 1 contient 20,13 g de Ni

Donc, dans 100 mL de l'échantillon on a : $\frac{20.13 \times 100}{1000}$ soit 2,013 g de nickel

. **Après l'électrolyse** : la meilleure condition est obtenue pour $I = 2$ A, avec $m = 635$ mg

Donc : 2,013 g représentent 100%

0,635 g représente le rendement on a, $\frac{0.635 \times 100}{2.013}$ soit 31.54 %

ANNEXE IV : NOTION DE PRECIPITATION

1. Détermination de volume d'hydroxyde de sodium nécessaire pour la précipitation des hydroxydes métalliques de l'échantillon 1

La détermination des volumes de NaOH nécessaire pour la précipitation se fait par le dosage volumétrique de l'échantillon par le soude.

. Réactifs :

Eau distillée, NaOH 1N, préparé à partir de 40g de soude caustique que l'on dissout dans 1 L d'eau distillée.

. Mode opératoire :

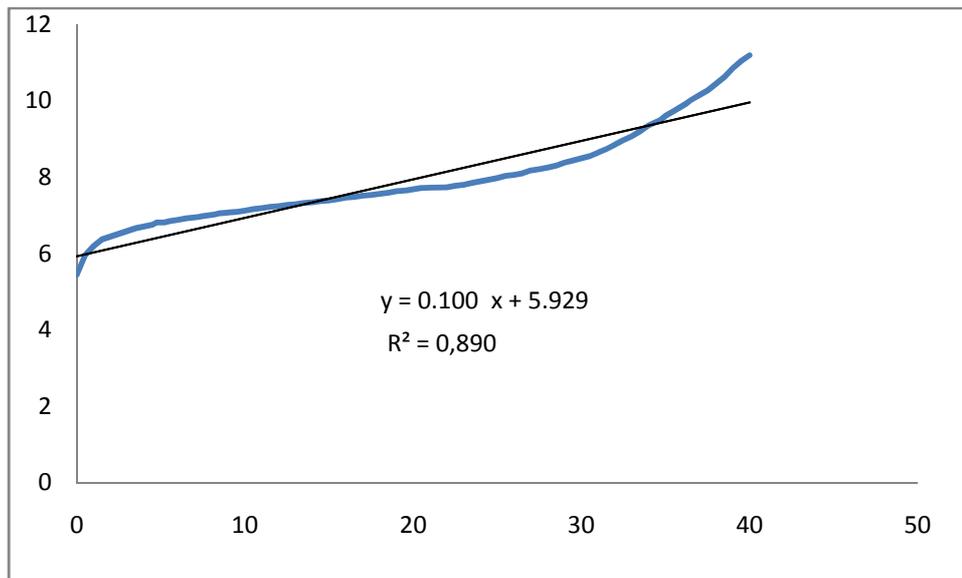
La solution de NaOH 1N est placée dans la burette, mettre 30 mL d'échantillon dans un bécher, plonger l'électrode du pH-mètre dans cette solution, effectuer le dosage et prendre les valeurs de pH, la température et le volume de NaOH correspondant.

VmL	0		0.5		1		1.5	
pH	5.44	5.435	5.96	5.91	6.19	6.175	6.37	6.325
	5.43		5.87		6.16		6.28	
T°C	25.5	25.3	25.5	25.4	25.5	25.45	25.5	25.45
	25.1		25.3		25.4		25.4	
VmL	3.5		4.5		4.75		5.2	
pH	6.66	6.615	6.75	6.715	6.81	6.765	6.81	6.795
	6.57		6.68		6.72		6.78	
T°C	25.7	25.65	25.8	25.75	25.8	25.75	27.6	27.35
	25.6		25.7		25.7		26.3	
VmL	5.5		6		6.5		7.2	
pH	6.84	6.820	6.88	6.855	6.92	6.905	6.95	6.925
	6.80		6.83		6.89		6.90	
T°C	27.5	27.2	27.5	27.025	27.5	27.3	27.6	27.35
	26.9		27.		27.1		27.1	
VmL	7.5		8.2		8.5		9	
pH	6.98	6.95	7.02	6.99	7.05	7.01	7.07	7.03
	6.92		6.96		6.97		6.99	
T°C	27.5	27.4	27.5	27.45	27.0	27.3	27.05	27.275
	27.3		27.4		27.6		27.5	
VmL	9.5		10		10.5		11	
pH	7.09	7.04	7.12	7.07	7.16	7.12	7.19	7.155
	6.99		7.03		7.08		7.12	
T°C	27.5	27.3	27.6	27.45	27.5	27.40	27.6	27.50
	27.1		27.3		27.3		27.4	
VmL	11.5		12		12.5		13	
pH	7.22	7.20	7.24	7.21	7.27	7.24	7.29	7.265
	7.18		7.18		7.21		7.24	
T°C	27.6	27.50	27.5	27.45	27.6	27.5	27.6	27.50
	27.4		27.4		27.4		27.4	

VmL	13.5		14		14.5		15	
pH	7.32	7.295	7.34	7.310	7.37	7.345	7.39	7.37
	7.27		7.28		7.32		7.35	
T°C	27.7	27.55	27.8	27.65	27.8	27.65	27.8	27.65
	27.4		27.5		27.5		27.5	
VmL	15.5		16		16.5		17	
pH	7.42	7.385	7.46	7.415	7.48	7.445	7.51	7.47
	7.35		7.37		7.41		7.43	
T°C	27.9	27.70	28	27.85	28	27.9	28	27.9
	27.5		27.7		27.8		27.8	
VmL	17.5		18.2		18.5		19	
pH	7.53	7.50	7.57	7.53	7.59	7.545	7.63	7.585
	7.47		7.49		7.50		7.54	
T°C	27.3	27.55	27.8	27.85	27.8	27.95	27.7	27.9
	27.8		27.9		28.1		28.1	
VmL	19.5		20		20.5		21	
pH	7.65	7.615	7.68	7.645	7.71	7.680	7.72	7.685
	7.58		7.61		7.65		7.65	
T°C	27.7	27.90	27.7	27.80	27.8	27.85	27.9	27.85
	28.1		27.9		27.9		27.8	
VmL	22		22.5		23		23.5	
pH	7.73	7.70	7.77	7.73	7.8	7.765	7.85	7.80
	7.67		7.69		7.73		7.75	
T°C	29.1	28.45	29.1	28.50	29.1	28.55	28.9	28.65
	27.8		27.9		28		28.4	
VmL	24		24.7		25		25.5	
pH	7.89	7.835	7.95	7.885	7.97	7.925	8.03	7.98
	7.78		7.82		7.88		7.93	
T°C	28.9	28.65	28.8	28.60	28.8	28.65	28.6	28.50
	28.4		28.4		28.5		28.4	
VmL	26		26.5		27		27.5	
pH	8.06	8.005	8.1	8.03	8.17	8.07	8.21	8.125
	7.95		7.96		7.98		8.04	
T°C	28.6	28.50	28.6	28.50	28.5	28.45	28.5	28.45
	28.4		28.4		28.4		28.4	
VmL	28		28.5		29		29.5	
pH	8.25	8.185	8.3	8.235	8.37	8.24	8.43	8.31
	8.12		8.17		8.11		8.19	
T°C	28.5	28.45	28.8	28.60	28.5	28.45	28.50	28.45
	28.4		28.4		28.4		28.40	
VmL	30		30.5		31		31.5	
pH	8.49	8.375	8.55	8.43	8.64	8.51	8.73	8.58
	8.26		8.31		8.38		8.43	
T°C	28.5	28.45	28.5	28.45	28.4	28.40	28.20	28.30
	28.4		28.4		28.4		28.40	

VmL	32		32.5		33		33.5	
pH	8.85	8.685	8.97	8.805	9.07	8.90	9.2	9.025
	8.52		8.64		8.73		8.85	
T°C	28.4	28.4	28.2	28.25	28.2	28.25	28.2	280.25
	28.4		28.3		28.3		28.3	
VmL	34		34.7		35		35.5	
pH	9.35	9.115	9.49	9.21	9.6	9.305	9.73	9.48
	8.88		8.93		9.01		9.23	
T°C	28.2	28.15	28.2	28.15	28.3	28.2	28.2	28.15
	28.1		28.1		28.1		28.1	
VmL	36.2		36.5		37		37.5	
pH	9.91	9.635	10.01	9.79	10.14	9.96	10.26	10.04
	9.36		9.57		9.78		9.82	
T°C	28.3	28.20	28.3	28.15	28.3	28.20	28.4	28.25
	28.1		28.0		28.1		28.1	
VmL	38		38.5		39		39.5	
pH	10.44	10.205	10.62	10.30	10.85	10.485	11.04	10.735
	9.97		9.98		10.12		10.43	
T°C	28.3	28.20	28.4	28.20	28.4	28.30	28.3	28.25
	28.1		28.0		28.2		28.2	

. La courbe de variation de pH en fonction du volume de NaOH versé est déduite de ce tableau



. Abscisse : volume de NaOH

. Ordonné : pH

. Les volumes de NaOH nécessaire pour atteindre le pH exigé dans 30 mL d'échantillon sont groupés dans le tableau suivant

pH	6,463	7,282	7,712	8,032	8,097	8,676	8,907
V(mL)	5,410	18,531	20,310	21,215	33,721	38,014	39,521

1. Application du premier procédé pour la précipitation des métaux

. **Matériels** : bécher de 50 mL, burette, agitateur magnétique, matériel pour la filtration, balance, pH-mètre, four électrique.

. **Réactifs** : solution de NaOH 1N

. **Mode opératoire** : prendre 30 mL de l'échantillon, la variation du pH s'est observée par l'ajout progressive de NaOH, à pH élevé on arrête l'opération et on procède à la filtration, au séchage et au pesage du filtrat.

Essais	1	2	3	\bar{x}
Masse du précipité en g	7,45	8,23	8,51	8,063

. **Rendement expérimental** : le précipité est calciné à 500°C dans un four, on dissout les poudres ainsi obtenus dans l'acide chlorhydrique puis ajouter de l'eau distillée (dilution de l'échantillon exigée pour que l'appareil détecte la concentration), la concentration des métaux dans cette solution est déterminée par la spectroscopie d'absorption atomique. Pour le nickel, on trouve 12,234 g . L⁻¹. Le calcul du rendement est simple.

. Initial :

Dans 1L de solution, on a 20,13 g

Pour 30mL de l'échantillon on a, $\frac{30 \times 20,13}{1000}$, soit 0,603 g de nickel

. Dans le précipité :

Supposons que la précipitation à pH élevé est totale,

On a 12,234 g dans 1 L

Dans 30 mL d'échantillon à précipiter on a, $\frac{12,234 \times 30}{1000}$ soit 0,36 g de nickel

Donc si 0,603 g représente 100%

0,36 g représente le rendement, soit 59,70 %

2. Application du deuxième procédé pour la précipitation des métaux

. **Mode opératoire** : prendre 30 mL de l'échantillon, la variation du pH est observée par l'ajout progressif de NaOH, l'opération est limitée à un pH égal 7,25, pH auquel l'hydroxyde de cuivre commence à précipiter, après on procède à la filtration, au séchage et au pesage du filtrat.

. **Résultats de mesures après trois opérations** ;

Essais	1	2	3	\bar{x}
Masse de Ni(OH) ₂ (g)	3,215	3,604	3,670	3.496

Titre : EXTRACTION DES METAUX LOURDS PAR LE PROCEDE DE SEPARATION LIQUIDE-LIQUIDE

Nombre de pages : 61

Nombre de figures : 24

Nombre de tableaux : 21

Nom et prénoms : RAJAONA RAFIHAVANANA Andrianaivoravelona

Adresse : Lot IIID 55 Ter Morafeno Sud/ Arivonimamo , tel : 0332834870

RESUME

Les exploitations minières ont à l'heure actuelle une importance à la fois économique, industrielle et environnementale à Madagascar. Une étude bibliographique nous a permis de dégager un procédé pour l'extraction des minerais de nickel dans le pays, en particulier, le procédé de séparation liquide-liquide. Ce procédé fréquemment utilisé dans le domaine de l'hydrometallurgie s'applique aux étapes finales de purification. Dans le cas de la société SHERRITT (Moramanga), les produits finis issus de l'extraction du nickel et du cobalt, sous forme de poudre, subissent deux opérations de séparation liquide-liquide différentes et successives.

Malgré l'efficacité de ce procédé, on observe souvent des impuretés métalliques dans les effluents déversés par exploitation minière de telle sorte que celles-ci peuvent être rejetées dans l'environnement sous plusieurs formes. L'analyse par la spectroscopie d'absorption atomique des deux échantillons d'effluents d'une société d'exploitation minière particulière, montre leur pollution, ils contiennent des métaux à forte concentration tels que : le fer ($94,1 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), le nickel ($20130 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), le plomb ($26,4 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), le cuivre ($37,5 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) et le zinc ($22,5 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). L'essai de récupération des métaux permet d'en récupérer un taux respectivement de 31,50% par voie électrolytique et de 59,71% par la technique de précipitation, celle-ci confirme son efficacité par rapport à la première méthode. Enfin, des mesures devraient être prises dans le cas où les impuretés métalliques dans les effluents s'avèrent élevées, le cas échéant par la récupération ou par l'élimination.

Mots clés : Métaux lourds, solvant, effluent, absorption atomique, électrolyse, solubilité

ABSTRACT

Actually, Mining has an economic, industrial and environmental importance in Madagascar. Bibliographical studies enabled us to show an extraction process of the nickel ore in the country which is the liquid liquid separation process. This process frequently used in the field of hydrometallurgy is used at the purification final stages. In the case of the SHERRITT Company the extraction finished products of Nickel and Cobalt, in the form of powder, undergo two different and successive liquid-liquid separation operations.

In spite of the effectiveness of this process impurities can be found in the effluents resulting from a mining plant so that they can flow in the environment through many ways. The analysis by an atomic absorption spectroscopy of two effluent samples from a certain mining company shows the effluent pollution. In fact it contains high concentration metals such as iron ($94,1 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), nickel ($20130 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), lead ($26,4 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), copper ($37,5 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), and zinc ($22,5 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). The recovery rate by using the electrolytic method for reprocessing test is about 31,5% instead of 59,70% by using precipitation technique that confirms its effectiveness comparing to the first one. Lastly, in case of high metal impurities of effluents measures including reprocessing or elimination must be taken.

Key words : Heavy metals, solvent, sewage, atomic absorption, electrolyse, solubility.

Encadreur: Professeur RAVELONANDRO Pierre Hervé